

IMPROVED ROOM-TEMPERATURE-CURABLE COMPOSITION**Publication number:** JP2000109678**Publication date:** 2000-04-18**Inventor:** DOI TAKAO; WATABE TAKASHI; ONOGUCHI
TATSUO; HAYASHI TOMOYOSHI**Applicant:** ASAHI GLASS CO LTD**Classification:****- international:** C08K5/54; C08F8/42; C08G65/32; C08G65/336;
C08K5/57; C08L71/02; C08L83/04; C08L101/10;
C08F8/42; C08F8/00; C08G65/00; C08K5/00;
C08L71/00; C08L83/00; C08L101/00; C08F8/00; (IPC1-
7): C08F8/42; C08L71/02; C08G65/336; C08K5/54;
C08K5/57; C08L83/04; C08L101/10**- European:****Application number:** JP19980287010 19981008**Priority number(s):** JP19980287010 19981008**Report a data error here****Abstract of JP2000109678**

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a room-temp.-curable compsn. improved in depth curability and adhesiveness by incorporating a polymer having hydrolyzable silicon groups and at least one cure catalyst selected from among tin compds. into the same. **SOLUTION:** This compsn. contains 100 pts.wt. polymer comprising a polymer (A) having hydrolyzable silicon groups represented by the formula: $-\text{SiXaR}_{13-a}$ and/or a polymer (B) having a polyoxyalkylene main chain, 0.01-10 pts.wt. at least one cure catalyst selected from among tin compds., and a filler, a plasticizer, etc. The tin compds. include a compd. (K) represented by the formula: $\text{R}_2\text{Sn}(\text{OZ})_2$, a compd. (L) represented by the formula: $[\text{R}_2\text{Sn}(\text{OZ})_2]\text{O}$, reaction product (M) of compd. K and a low-molecular compd. having a hydrolyzable silicon group, and a reaction product (N) of compd. L and a low-molecular compd. having a hydrolyzable silicon group. At least a part of polymer A is a polymer having a hydrolyzable silicon group of the formula wherein a is 3. In the formula, R1 is a monovalent org. group; R2 and Z are each a monovalent hydrocarbon group; X is a hydroxyl or hydrolyzable group; and a is 1-3.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-109678

(43)Date of publication of application : 18.04.2000

(51)Int.Cl.

C08L 71/02
C08G 65/336
C08K 5/54
C08K 5/57
C08L 83/04
C08L101/10
// C08F 8/42

(21)Application number : 10-287010

(71)Applicant : ASAHI GLASS CO LTD

(22)Date of filing : 08.10.1998

(72)Inventor : DOI TAKAO
WATABE TAKASHI
ONOGUCHI TATSUO
HAYASHI TOMOYOSHI

(54) IMPROVED ROOM-TEMPERATURE-CURABLE COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a room-temp.-curable compsn. improved in depth curability and adhesiveness by incorporating a polymer having hydrolyzable silicon groups and at least one cure catalyst selected from among tin compds. into the same.

SOLUTION: This compsn. contains 100 pts.wt. polymer comprising a polymer (A) having hydrolyzable silicon groups represented by the formula: $-\text{SiXaR}_{13}-\text{a}$ and/or a polymer (B) having a polyoxyalkylene main chain, 0.01-10 pts.wt. at least one cure catalyst selected from among tin compds., and a filler, a plasticizer, etc. The tin compds. include a compd. (K) represented by the formula: $\text{R}_2\text{Sn}(\text{OZ})_2$, a compd. (L) represented by the formula: $[\text{R}_2\text{Sn}(\text{OZ})_2]\text{O}$, reaction product (M) of compd. K and a low-molecular compd. having a hydrolyzable silicon group, and a reaction product (N) of compd. L and a low-molecular compd. having a hydrolyzable silicon group. At least a part of polymer A is a polymer having a hydrolyzable silicon group of the formula wherein a is 3. In the formula, R1 is a monovalent org. group; R2 and Z are each a monovalent hydrocarbon group; X is a hydroxyl or hydrolyzable group; and a is 1-3.

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

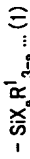
2.*** shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim (e)]

[Claim 1] It is a polymer which has a hydrolytic silicon group expressed with a following formula (1). A room-temperature-curing nature constituent which uses as an essential ingredient at least one sort of tin compounds (K) in which some or all of this polymer is chosen from a polymer (A) which is a polymer which has a hydrolytic silicon group whose a of a formula (1) is 3, and a group which consists of following - (K-1) (K-4) as a curing catalyst.

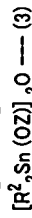
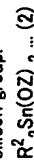


(Substitution of the carbon numbers 1-20 or an unsubstituted univalent organic group, and X show a hydroxyl group or a hydrolytic basis among a formula (1), and, as for R¹, a shows 1, 2, or 3.) however, when those R¹ may be the same or may differ, when two or more R¹ exists, and two or more X exists, those X may be the same or may differ. tin compound (K): (K-1): — a tin compound expressed with a following formula (2).

(K-2): A tin compound expressed with a following formula (3).

(K-3): (K-1) A mixture or a reactant with a low molecular weight compound (L) which has a hydrolytic silicon group.

(K-4): (K-2) A mixture or a reactant with a low molecular weight compound (L) which has a hydrolytic silicon group.



(Among a formula (2) and (3), R² is a univalent hydrocarbon group of the carbon numbers 1-20, and Z is a univalent hydrocarbon group of the carbon numbers 1-20, or an organic group which has a portion which can form a coordinate bond to Sn by intramolecular.) two or more R² may be the same, or may differ, and two or more Z may be the same, or may differ.

[Claim 2] It is a polymer which has a hydrolytic silicon group expressed with a following formula (1). A room-temperature-curing nature constituent for which some or all of this polymer uses as an essential ingredient a tin compound (M) which consists of following (M-1) and/or (M-2) as a polymer (A) which is a polymer in which a of (1) has a hydrolytic silicon group which is 3, and a curing catalyst.

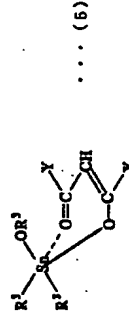
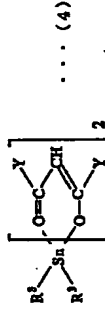


(R¹ is a univalent organic group substitution of the carbon numbers 1-20, or unsubstituted among a formula (1), X is a hydroxyl group or a hydrolytic basis, and a is 1, 2, or 3.) however, when ** and those R¹ may be the same, or may differ from each other, when two or more R¹ exists, and two or more X exists, those X may be the same or may differ.

A tin compound (M): (M-1): An oxygenated tin compound expressed with at least one sort chosen from a group which consists of a compound, an acetylacetone, and ethyl acetoacetate which have a hydroxyl group, and R² SnO (however, R² is a univalent hydrocarbon group of the carbon numbers 1-20, and) two or more R² may be the same, or may differ. A reactant produced by making react (M-2): (M-1) A mixture or a reactant with a low molecular weight compound (L) which has a hydrolytic silicon group.

[Claim 3] The room-temperature-curing nature constituent according to claim 1 whose tin compound (K-1)

is a compound expressed with a following formula (4) or a following formula (5).
[Formula 1]



(R³ is a univalent hydrocarbon group of the carbon numbers 1-20 among a formula (4) and (5), and Y is the basis chosen from a group which consists of an amino group, a hydrocarbon group of the carbon numbers 1-8, a halogenated hydrocarbon group, a cyano alkyl group, an alkoxy group, a halogenation alkoxy group, and a cyanoalkoxy group.) two or more R³ may be the same, or may differ, and two or more Y may be the same, or may differ.

[Claim 4] The room-temperature-curing nature constituent according to claim 1 or 2 whose molecular weights of a polymer (A) are 8000-50000.

[Claim 5] The room-temperature-curing nature constituent according to claim 1, 2, or 4 which is a polyoxyalkylene polymer (B) in which a polymer (A) has a hydrolytic silicon group expressed with a formula (1).

[Claim 6] The room-temperature-curing nature constituent according to claim 5 whose molecular-weight-distribution M_w/M_n of a polyoxyalkylene polymer (B) is 1.7 or less.

[Claim 7] A polyoxyalkylene polymer (B) at the end of a polyoxyalkylene polymer produced under existence of an initiator by polymerizing cyclic ether by making a composite metal cyanide complex into a catalyst. The room-temperature-curing nature constituent according to claim 5 or 6 which is a polymer produced by introducing a hydrolytic silicon group expressed with a formula (1).

[Claim 8] A polyoxyalkylene polymer (B) is obtained by polymerizing cyclic ether under existence of an initiator. The room-temperature-curing nature constituent according to claim 5, 6, or 7 which is a polymer produced by molecular-weight-distribution M_w/M_n introducing a hydrolytic silicon group expressed with a formula (1) into an end of a polyoxyalkylene polymer which is 1.7 or less.

[Claim 9] The room-temperature-curing nature constituent according to claim 5, 6, 7, or 8 in which a polyoxyalkylene polymer (B) contains a polymer (D) further produced by polymerizing a polymerization nature unsaturation group content monomer (C).

[Claim 10] The room-temperature-curing nature constituent according to claim 5, 6, 7, or 8 in which a polyoxyalkylene polymer (B) contains a polymer (D) further produced by polymerizing a polymerization nature unsaturation group content monomer (C) in a polyoxyalkylene polymer (B).

[Claim 11] The room-temperature-curing nature constituent according to claim 9 or 10 which is a monomer which has a hydrolytic silicon group which a part or all of a polymerization nature unsaturation group content monomer (C) has a polymerization nature unsaturation group, and is expressed with a glycidyl group and/or a formula (1).

[Claim 12] The room-temperature-curing nature constituent according to claim 1, 2, 4, 5, 7, 8, 9, 10, or 11 which is a polymer in which some or all of a polymer (A) has simultaneously a hydrolytic silicon group whose a in a hydrolytic silicon group whose a in a formula (1) is 1 or 2, and a formula (1) is 3.

[Claim 13] The room-temperature-curing nature constituent according to claim 1, 2, 4, 5, 7, 8, 9, 10, or 11 in which a polymer (A) contains both polymers which has a hydrolytic silicon group whose a in a polymer in which a in a formula (1) has a hydrolytic silicon group which is 1 or 2, and a formula (1) is 3.

[Claim 14] The room-temperature-curing nature constituent according to claim 1, 2, 4, 5, 7, 8, 9, 10, or 11

whose polymer (A) is a polymer which has only a hydrolytic silicon group whose a in a formula (1) is 3 as a hydrolytic silicon group.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the room-temperature-curing nature constituent which gives the hardened material time to result in an adhesive manifestation excelled [hardened material] in the adhesive property over short and various substrates.

[0002]

[Description of the Prior Art] The method of making an end harden various kinds of polymers which have a hydrolytic silicon group, and using it for sealant, adhesives, etc. is known well, and is a useful method industrially. The polymer especially whose main chain is polyoxyalkylene among such polymers is liquefied at a room temperature, and when a hardened material holds pliability also at low temperature comparatively and uses for sealant, adhesives, etc., it is provided with the desirable characteristic.

[0003] As a constituent which uses such a polymer and it, a with a molecular weight of 15000 or less polymer and its constituent are indicated to JP 61-18570B or JP 61-18582B with the hydrolytic silicon group content polymer which two hydrolytic bases per silicon atom combine. Such a polymer has insufficient elongation and intensity of a hardened material, and, in the case of the constituent hardened especially with the hygroscopic surface moisture in the air, there was a fault which is remarkably inferior in the hardenability of the depths. Although the polymer in which the amount of polymers and molecular weight distribution are very narrow, and its constituent are known for the compound which has the same end hydrolytic silicon group by JP 3-72527A, JP 4-283258A, etc., in this case, although the elongation, intensity, and hardenability of the hardened material have improved, it was not able to be said to make it harden promptly and obtain a hardened material especially, that that hardenability was still enough.

[0004] It is expected that, as for the silicon group which three hydrolytic bases combined with one silicon group, the hydrolysis rate becomes quick as compared with the silicon group which two hydrolytic bases combined, and the cure rate of the polymer which has such an end becomes quick. It is a polymer which has a hydrolytic silicon group which three hydrolytic bases per silicon atom combine with JP 58-10418B or JP 58-10430B as such a polymer -- a molecular weight -- 6000 or less -- the polymer of low molecular weight is indicated comparatively. Such a polymer was not enough in particular in respect of the inner drying property in low temperature, the elongation of a hardened material, or pliability, although the cure rate was quick to be sure. Especially these polymers had the fault that adhesive strength was low, when it was alone used for the use of adhesives.

[0005] In order to give room-temperature-curing nature to such a polymer, using what is called a curing catalyst is usually performed. As a curing catalyst, organic metallic compounds, such as metal salt of carboxylic acid, acidity, or a basic compound is known, and carboxylate of tin and other organotin compounds are especially common.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, when it is made to harden using as a catalyst tetravalent organotin compounds known as a well-known example, such as dibutyltin dilaurate and dibutyltin diacetate, a cure rate is not what can fully be satisfied, a part for a part far especially from the surface of a cured body -- the so-called cure rate of the depths is insufficient, and there was a problem also in an adhesive property with a substrate.

[0007] Although the method of using the reactant of an oxygenated tin compound and an ester compound as a curing catalyst was also proposed by JP 1-58219B as a trial which cancels such a fault, the hardenability in low temperature was not enough.

[0008] In addition, the method of using a dialkyl tin bisacetylacetonate compound as a curing catalyst is also

http://www4.ipdl.inpit.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi?atw_u=http%3AX2FX2Fwww4.ipdl.inpit.go... 2008/08/21

proposed by JP 61-141761A, and the hardenability in a room temperature and low temperature is also improved. However, combination with the organic polymer known conventionally proposed by the above-mentioned literature etc. was not enough as internal hardenability compared with the speed of hardening of a surface layer.

[0008] A presentation which can improve depths hardenability and an adhesive property with a substrate without worsening the pliability and workability greatly was desired to the polymer which has a hydrolytic silicon group as mentioned above.

[0010]

[Means for Solving the Problem] This invention relates to hardenability, especially a room-temperature-curing nature constituent by which time until it results in an adhesive manifestation was shortened using a specific curing catalyst.

[0011] It is a polymer which has a hydrolytic silicon group expressed with a following formula (1). Some or all of this polymer is a room-temperature-curing nature constituent which uses as an essential ingredient at least one sort of tin compounds (K) chosen from a polymer (A) which is a polymer which has a hydrolytic silicon group whose a of (1) is 3, and a group which consists of following - (K-1) (K-4) as a curing catalyst

[0012] - SiX_aR¹_{3-a} ... (1)

(R¹ is a univalent organic group substitution of the carbon numbers 1-20, or unsubstituted among a formula (1). X is a hydroxyl group or a hydrolytic basis, and a is 1, 2, or 3.) however, when those R¹ may be the same or may differ, when two or more R¹ exists, and two or more X exists, those X may be the same or may differ.

[0013] A tin compound (K) : (K-1): A tin compound expressed with a following formula (2).

(K-2): A tin compound expressed with a following formula (3).

(K-3): (K-1) A mixture or a reactant with a low molecular weight compound (L) which has a hydrolytic silicon group.

(K-4): (K-2) A mixture or a reactant with a low molecular weight compound (L) which has a hydrolytic silicon group.

R²₂Sn(OZ)₂ ... (2)

[R²₂Sn (OZ)]₂O ... (3)

(Among a formula (2) and (3), R² is a univalent hydrocarbon group of the carbon numbers 1-20, and Z is a univalent hydrocarbon group of the carbon numbers 1-20, or an organic group which has a portion which can form a coordinate bond to Sn by intramolecular.) two or more R² may be the same, or may differ, and two or more Z may be the same, or may differ.

[0014] (Polymer (A)) In this invention, although polyoxyalkylene, polyester, polycarbonate, polyolefine, etc. are mentioned as a main chain of a polymer (A), especially a thing that a main chain consists of polyoxyalkylene intrinsically is preferred. Hereafter, a main chain represents and explains a polymer (henceforth a polyoxyalkylene polymer (B)) which is polyoxyalkylene among polymers (A).

[0015] (Polyoxyalkylene polymer (B)) A polyoxyalkylene polymer (B) which has a hydrolytic silicon group expressed with a formula (1) is proposed by JP 3-47825A, JP 3-72527A, JP 3-79827A, etc., for example. As for a polyoxyalkylene polymer (B), it is preferred to use as a raw material a polyoxyalkylene polymer which has a functional group, to make it not pass to the end via an organic group, to introduce a hydrolytic silicon group and to be manufactured so that it may state below.

[0016] As a raw material polyoxyalkylene polymer, a thing of a hydroxyl group and which makes cyclic ether etc. react and is manufactured is preferred under existence of a catalyst and existence of an initiator. As an initiator, a hydroxy compound etc. which have one or more hydroxyl groups can be used. As cyclic ether, ethylene oxide, propylene oxide, butylene oxide, hexyleneoxide, a tetrahydrofuran, etc. are mentioned. As a catalyst, alkaline metal catalysts, such as a potassium system compound and a caesium system compound, a composite metal cyanide complex catalyst, a metalloporphyrin catalyst, etc. are mentioned.

[0017] In this invention, it is preferred to use a polyoxyalkylene polymer of the amount of polymers of the molecular weights 8000-50000 as a raw material polyoxyalkylene polymer. Therefore, by [which manufactured using an alkali catalyst etc.] making many halogenated compounds, such as a methylene chloride, react to a polyoxyalkylene polymer of low molecular weight comparatively. It is preferred to use a polyoxyalkylene polymer manufactured using a polyoxyalkylene polymer and a composite metal cyanide

http://www4.ipdl.inpit.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi?atw_u=http%3AX2FX2Fwww4.ipdl.inpit.go... 2008/08/21

complex catalyst which are acquired by quantifying many.

[0018]Moreover — especially — a ratio of weight average molecular weight (M_w) and a number average molecular weight (M_n) — it being preferred that M_w/M_n uses 1.7 or less polyoxyalkylene polymer, and, As for M_w/M_n , it is still more preferred that it is 1.6 or less, and, as for M_w/M_n , it is preferred that it is especially 1.5 or less.

[0019]A polyoxyalkylene polymer (B) which has a hydrolytic silicon group of this invention is obtained by denaturalizing and using an end group as a hydrolytic silicon group further, by using such a polyoxyalkylene polymer as a raw material. When a polyoxyalkylene polymer (B) obtained considering it as a raw material is stiffened so that M_w/M_n of a raw material polyoxyalkylene polymer is small, elongation of a hardened

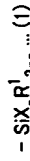
material serves as high intensity greatly, and viscosity of a polymer becomes low, and what has a the same elastic modulus is excellent in workability. Especially in such a polyoxyalkylene polymer, make a composite metal cyanide complex into a catalyst, and Under existence of an initiator, Especially a thing produced by polymerizing alkylene oxide is preferred, and what denaturalized and used an end of such an alkylene oxide polymer as a hydrolytic silicon group is the most preferred.

[0020]A complex which uses zinchexacyano cobaltate as the main ingredients as a composite metal cyanide complex is preferred, and ether and/or an alcoholic complex are especially preferred. The presentation can use what is intrinsically indicated to JP.46-27250.B. In this case, as ether, ethyleneglycol dimethyl ether (glyme), diethylene glycol dimethyl ether (jig lime), etc. are preferred, and especially glyme is preferred from a point of handling at the time of manufacture of a complex. As alcohol, t-butanol is preferred.

[0021]As for a functional group number of a raw material polyoxyalkylene polymer, two or more are preferred. As for especially a functional group number of a raw material polyoxyalkylene polymer, 2 or 3 is preferred to enlarge pliability as the hardened material characteristic. As for especially a functional group number of a raw material polyoxyalkylene polymer, when acquiring a good adhesive property and hardenability, 3-8 are preferred. As a raw material polyoxyalkylene polymer, copolymer of a polyoxyethylene, polyoxypropylene, polyoxy butylene, polyoxy hexylene, polyoxy tetramethylen, and two or more sorts of cyclic ether is specifically mentioned.

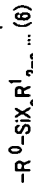
[0022]Especially a desirable raw material polyoxyalkylene polymer is the polyoxypropylene polyol of 2 - 6 value, and are polyoxypropylene diol and polyoxypropylene triol especially. When using for a method of the following (b) or (**), a polyoxyalkylene polymer of olefin ends, such as an allyl end polyoxypropylene monooar, can also be used.

[0023]This polyoxyalkylene polymer (B) has a hydrolytic silicon group expressed with an end or a side chain of a chain with a following formula (1).



(R^1R^1 is a univalent organic group substitution of the carbon numbers 1-20, or unsubstituted among a formula (1), X is a hydroxyl group or a hydrolytic basis, and a is 1, 2, or 3.) however, when two or more R^1 exists, those R^1 may be the same or may differ, and when two or more X exists, those X may be the same or may differ.

[0024]A hydrolytic silicon group expressed with a formula (1) is usually introduced into a raw material polyoxyalkylene polymer via an organic group. That is, as for a polyoxyalkylene polymer (B), it is preferred to have a basis expressed with a formula (2).



(R^0 of a divalent organic group, R^1 X, and a is the same as that of the above among a formula (6).)

[0025] R^1 in formula (1) (6) is a univalent organic group substitution of the carbon numbers 1-20, or unsubstituted. It is a with a carbon number of eight or less alkyl group, a phenyl group, or a fluoro alkyl group preferably, and they are a methyl group, an ethyl group, a propyl group, a butyl group, a hexyl group, a cyclohexyl group, a phenyl group, etc. especially preferably, when two or more R^1 exists, those R^1 may be the same or may differ.

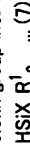
[0026]As a hydrolytic basis in X, a halogen atom, an alkoxy group, an acyloxy group, an alkenyloxy group, a carbamoyl group, an amino group, an aminoxy group, a KETOKISHI mate group, etc. are mentioned, for example.

[0027]As for a carbon number of a hydrolytic basis which has a carbon atom among these, six or less are

preferred, and four especially or less are preferred. As desirable X, a with a carbon number of four or less alkoxy group, an alkenyloxy group especially a methoxy group, an ethoxy basis, a propoxy group, or a propenyloxy group can be illustrated, when two or more X exists, those X may be the same or may differ. [0028]a is 1, 2, or 3. As for the number of hydrolytic silicon groups in one molecule of polymers, 1-8 are preferred, and 2-especially 6 are preferred.

[0028]Although a method in particular of introducing a hydrolytic silicon group to a raw material polyoxyalkylene polymer is not limited, it can be introduced, for example by (b) of the following - a method of (**).

[0030](**) A method to which a hydrosilyl compound expressed with it by a formula (7) after introducing an olefin group into an end of a polyoxyalkylene polymer which has a hydroxyl group is made to react.

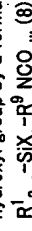


(R^1 X, and a are the same as the above among a formula (7).)

[0031]A method of making a compound which has an unsaturation group and a functional group react to terminal hydroxyl groups of a polyoxyalkylene polymer which has a hydroxyl group, and combining it by ether bond, ester bond, a urethane bond, or carbonate combination as a method of introducing an olefin group, is mentioned. When polymerizing alkylene oxide, a method of introducing an olefin group into a side chain of a raw material polyoxyalkylene polymer can also be used by adding and carrying out copolymerization of the olefin group content epoxy compounds, such as allyl glycidyl ether.

[0032]When making a hydrosilyl compound react, catalysts, such as a platinum system catalyst, a rhodium system catalyst, a cobalt system catalyst, a palladium system catalyst, and a nickel series catalyst, can be used. Platinum system catalysts, such as chloroplatinic acid, platinum metal, a platinum chloride, and a platinum olefin complex, are preferred. As for a reaction to which a hydrosilyl compound is made to react, it is preferably preferred to carry out at temperature of 60-120 °C for several hours 30-150 °C.

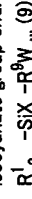
[0033](**) A method to which a compound expressed with an end of a polyoxyalkylene polymer which has a hydroxyl group by a formula (8) is made to react.



(R^1 X, and a are the same as the above among a formula (8).) R^9 is a divalent hydrocarbon group of the carbon numbers 1-17.

A publicly known urethane-ized catalyst may be used in the case of the above-mentioned reaction. As for the above-mentioned reaction, it is preferably preferred to carry out at temperature of 50-150 °C for several hours 20-200 °C.

[0034](**) A method to which W basis of a silicon compound expressed with a formula (9) to this isocyanate group is made to react after making polyisocyanate compounds, such as tolylene diisocyanate, react to an end of a polyoxyalkylene polymer which has a hydroxyl group and considering it as an isocyanate group end.



(R^1 R^9 X, and a are the same as the above among a formula (9).) Active hydrogen containing group as which W is chosen from a hydroxyl group, a carboxyl group, a sulfinyl group, and an amino group (the 1st class or the 2nd class).

[0035](**) A method to which the olefin group and a sulfinyl group of a silicon compound expressed with a formula (9) whose W is a sulfinyl group are made to react after introducing an olefin group into an end of a polyoxyalkylene polymer which has a hydroxyl group.

[0036]W as a silicon compound expressed with a formula (9) which is a sulfinyl group, 3-mercapto propyltrimethoxysilane, 3-mercapto propylmethyl dimethoxysilane, 3-mercaptopropyltrimethyl dimethyl propyltrimethoxysilane, 3-mercapto propylmethyl triethoxysilane, etc. are mentioned.

[0037]Polymerization initiators, such as a radical generator, may be used, and it may be made to react with radiation or heat in the case of the above-mentioned reaction, without using a polymerization initiator depending on the case. As a polymerization initiator, a polymerization initiator, a metal compound catalyst, etc. of a peroxide system, azo, or a redox system are mentioned, for example. Specifically as a polymerization initiator, 2,2'-azobisisobutyronitrile, 2,2'-azobis 2-methylbutyronitrile, benzoyl peroxide, t-alkyl peroxy ester, acetyl peroxide, diisopropyl peroxy carbonate, etc. are mentioned. As for the above-mentioned reaction, it is preferably preferred to carry out at 50-150 °C for several hours - tens hours 200 °C.

[0038](When a main chain is except a polyoxyalkylene polymer) When main chains of a polymer (A) are

formula (1) may use a method of (**) and (**) together.
 (**) As a polymer (A), a in a formula (1) uses a polymer which has simultaneously a hydrolytic silicon group and a hydrolytic silicon group (E) which are 1 or 2.

(**) As a polymer (A), a in a formula (1) uses both polymers (A) which has a polyoxyalkylene polymer (B) and a hydrolytic silicon group (E) which have a hydrolytic silicon group which is 1 or 2.

[0049]As for a molecular weight of a polymer (A), although the molecular weight of a polymer (A) in this invention can choose a suitable value according to the use used, it is preferred that it is 8000-50000.

intensity is demanded, a polymer of the molecular weights 8000–30000 is preferred. When becoming what has a hardened material weak when lower than 8000 and exceeding 30000, workability gets remarkably bad for hyperviscosity. As for a molecular weight, it is more preferred that it is 8000–20000, and it is preferred that it is especially 12000–20000.

that it is especially 12000-20000.

it is preferred that a polyoxalkylene polymer (B) contains a polymer (D) produced by polymerizing a polymerization nature unsaturation group content monomer (C) further. By containing a polymer (D), an effect of adhesive grant in an initial stage of a hardening reaction, i.e., an effect that time until it reveals adhesive strength becomes very short, is acquired.

[0053] It is preferred that it is univalent substitution or an unsubstituted hydrocarbon group of the carbon numbers 1-10 as an organic group in R and R⁵. As for R and R⁵, it is more preferred respectively that it is a hydrogen atom. An organic group in R³ and R⁴ Univalent substitution or an unsubstituted hydrocarbon group of the carbon numbers 1-10. It is preferred that they are an alkoxy group, a carboxyl group, an alkoxycarbonyl group, a cyano group, a cyano group content group, an alkenyl group, an acyloxy group, a carbamoyl group, a pyridyl group, a glycidyloxy group, or a glycidyloxy carbonyl group. As for R³, it is preferred that it is especially univalent substitution or an unsubstituted hydrocarbon group of a hydrogen atom, a halogen atom, or the carbon numbers 1-10.

atom, a halogen atom, or the carbon numbers 1–10.
[0054]As an example of a polymerization nature unsaturation group content monomer (C), Styrene monomers, such as styrene, alpha-methylstyrene, and chlorostyrene; Acrylic acid, Methacrylic acid, methyl acrylate, methyl methacrylate, ethyl acrylate, Ethyl methacrylate, butyl acrylate, butyl methacrylate, 2-ethylhexyl acrylate, Acrylic acid, such as 2-ethylhexyl methacrylate, acryloyl acid benzyl, and benzyl methacrylate, Acrylic monomers, such as 2-ethylhexyl methacrylate, acryloyl acid benzyl, and benzyl methacrylate; Acrylic monomers, such as 2-ethylhexyl methacrylate, acryloyl acid benzyl, and benzyl methacrylamide; Acrylic monomers, such as its ester, acrylamide, and methacrylamide;

Acrylonitrile, Cyano group content monomers, such as 2,4-dicyano butene-1; Vinyl acetate, Vinyl ester system monomers, such as vinyl propionate; Butadiene, isoprene, Diene system monomers, such as chloroprene; Vinyl glycidyl ether, allyl glycidyl ether, Glycidyl group content monomer [such as methallyl glycidyl ether, glycidyl acrylate, and glycidyl methacrylate,]; and olefins other than these, unsaturation ester species, a halogenation olefin, vinyl ether, etc. are mentioned.

glycidyl ether, glycidyl acrylate, and glycidyl methacrylate,]; and olefins other than these, unsaturation ester species, a halogenation olefin, vinyl ether, etc. are mentioned.

[0055] A polymerization nature unsaturation group content monomer (C) may use only one sort, and may use two or more sorts together. When a cyano group content monomer, a glycidyl group content monomer, or a styrene monomer is used and acrylonitrile, glycidyl acrylate, glycidyl methacrylate, or styrene is used especially, since a further outstanding adhesive property and a mechanical physical property may be revealed, it is desirable. When requiring rubber elasticity especially after hardening, it is preferred to use acrylic ester.

acrylic ester.

[0056]A polymerization nature monomer which has a hydrolytic silicon group expressed with a formula (1) can be used as a polymerization nature unsaturation group content monomer (C). A compound expressed with a following formula (11) especially as a polymerization nature monomer which has such a hydrolytic silicon group is preferred.

silicon group is preferred.

$R^7-SY_6^{R^8}$ 3-b ... (11)

(Among a formula (11), R^7 is a univalent organic group which has a polymerization nature unsaturation group. R^8 is a univalent organic substitution of the carbon numbers 1-20, or unsubstituted, Y is a hydroxyl group or a hydrolytic basis, and b is 1, 2, or 3.) however, when two or more R^8 exists, those R^8 may be the same or may differ, and when two or more Y exists, those Y may be the same or may differ.

[0057]As a polymerization nature monomer which has a hydrolytic silicon group, a vinyl monomer which has a hydrolytic silicon group, an acrylic monomer which has a hydrolytic silicon group, etc. are mentioned. The following are specifically mentioned and 3-acryloyloxypropyl trimethoxysilane and especially 3-methacryloyl oxypropyl trimethoxysilane are preferred.

[0058]Vinylmethyldimethoxysilane, vinylmethyldiethoxysilane, vinylmethyl dichlorosilane, Vinyltrimethoxysilane, vinyltriethoxysilane, vinyl trichlorosilane, Vinylsilane, such as tris (2-methoxyethoxy) vinylsilane, 3-acryloyloxypropylmethyldimethoxysilane, 3-methacryloyl oxypropyl methyl dimethoxysilane, 3-acryloyloxypropyl trimethoxysilane, 3-acryloyloxypropyl triethoxysilane, Acryloyloxy silanes, such as 3-methacryloyl oxypropyl trimethoxysilane and 3-methacryloyl oxypropyl triethoxysilane, and methacryloyloxy silanes

[0059]A compound which has simultaneously a silicon atom which is a polysiloxane compound which has 2-30 silicon atoms other than these, for example, and was combined with a carbon-carbon double bond and a hydrolytic basis can also be used as a polymerization nature monomer which has a hydrolytic silicon group.

[0060]A polymerization nature monomer which has the above-mentioned hydrolytic silicon group may use only one sort, and may use two or more sorts together. When using a polymerization nature monomer which has a hydrolytic silicon group, this monomer has that preferred of *** for 0.01 - 20 weight sections among polymerization nature unsaturation group content monomer (C) 100 weight section.

[0061]As for a part or all of a polymerization nature unsaturation group content monomer (C), it is preferred that it is a monomer which has a hydrolytic silicon group which has a polymerization nature unsaturation group and is expressed with a glycidyl group and/or a formula (1).

[0062](Polymer composition) When a polyoxyalkylene polymer (B) contains a polymer (D) further, a polymer composition which consists of a polyoxyalkylene polymer (B) and a polymer (D) can be manufactured by a method of (**) shown below - (**).

[0063](**) How to mix a polymer (D) produced by polymerizing a polymerization nature unsaturation group content monomer (C) beforehand with a polyoxyalkylene polymer (B).

(**) How to polymerize a polymerization nature unsaturation group content monomer (C) in a polyoxyalkylene polymer (B).

(**) How to change an unsaturation group in a polymer group (F) which remains into a hydrolytic silicon group expressed with a formula (1) after polymerizing a polymerization nature unsaturation group content monomer (C) in a polyoxyalkylene polymer group (F) containing an unsaturation group. A converting method of a method to which a hydroxyl compound expressed with an unsaturation group by a formula (3) is made to react is preferred.

(**) How to change a precursor into a polyoxyalkylene polymer (B) after polymerizing a polymerization nature unsaturation group content monomer (C) in a precursor of a polyoxyalkylene polymer (B).

(**) How to mix with a polyoxyalkylene polymer (B), rank second if needed, and distill off a solvent or a diluent after polymerizing a polymerization nature unsaturation group content monomer (C) under existence of a solvent or a diluent.

[0064]A solvent can be suitably chosen according to a kind of polymerization nature unsaturation group content monomer (C). As a diluent, an unsaturation group content polyoxyalkylene polymer group (F) is preferred. A polyoxyalkylene polymer group (F) containing an unsaturation group can also be made to exist in a solvent or a diluent in the case of a polymerization.

[0065]Polymerization initiators, such as a radical generator, may be used, and it may be made to polymerize with radiation or heat in the case of a polymerization nature unsaturation group content monomer (C) polymerization, without using a polymerization initiator depending on the case. About a polymerization initiator, polymerization temperature, and polymerization time, it is the same as said (**) described.

[0066]When using a polymer (D) in this invention, it is preferred that the polyoxyalkylene polymer (B) / polymer (D) is used in the range used as 100 / 1 - 1/300 at a weight ratio. It is preferred to be used in 100 / 1 - 1/100, further 100 / 1 - 1/10 especially in respect of workability etc.

[0067]It may be distributing uniformly in the shape of a particle in a polyoxyalkylene polymer (B), or a polymer (D) may be dissolving uniformly again. When viscosity and workability of a constituent are taken

into consideration, it is preferred to distribute uniformly in the shape of a particle.

[0068]In order to reveal an effect of this invention, a compound specific as a curing catalyst is indispensable. When not using such a curing catalyst, reaction velocity of crosslinking reaction of a hydrolytic silicon group will not become sufficient.

[0069]In this invention, at least one sort of tin compounds (K) chosen from a group which consists of following - (K-1) (K-4) are used as a curing catalyst.

A tin compound (K) : (K-1); A tin compound expressed with a following formula (2).

(K-2); A tin compound expressed with a following formula (3).

(K-3); (K-1) A mixture or a reactant with a low molecular weight compound (L) which has a hydrolytic silicon group.

(K-4); (K-2) A mixture or a reactant with a low molecular weight compound (L) which has a hydrolytic silicon group.

$R^2_2Sn(OZ)_2 \dots (2)$

$[R^2_2Sn(OZ)]_2O \dots (3)$

(Among a formula (2) and (3), R^2 is a univalent hydrocarbon group of the carbon numbers 1-20, and Z is a univalent hydrocarbon group of the carbon numbers 1-20, or an organic group which has a portion which can form a coordinate bond to Sn by intramolecular.) two or more R^2 may be the same, or may differ, and two or more Z may be the same, or may differ.

[0070]Or a tin compound (M) which consists of (M-1) and/or (M-2) is used as a curing catalyst. As for a tin compound (K-1) of this invention, it is preferred that it is a tin compound obtained by a method of manufacturing a tin compound (M-1).

A tin compound (M) : (M-1); An oxygenated tin compound expressed with at least one sort chosen from a group which consists of a compound, an acetylacetone, and ethyl acetoacetate which have a hydroxyl group, and R^2_2 SnO (however, R^2 is a univalent hydrocarbon group of the carbon numbers 1-20, and) two or more R^2 may be the same, or may differ. Reactant produced by making react.

(M-2); (M-1) A mixture or a reactant with a low molecular weight compound (L) which has a hydrolytic silicon group.

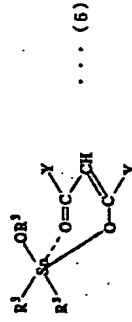
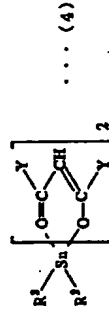
[0071] R^2 in an oxygenated tin compound is the same basis as the above-mentioned basis. Specifically, a methyl group, an ethyl group, n-propyl group, i-propyl group, n-butyl group, n-amyl group, i-amyl group, n-hexyl group, a cyclohexyl group, n-octyl group, a 2-ethylhexyl group, a lauryl group, a stearyl group, a phenyl group, etc. are mentioned. As an example of an oxygenated tin compound, for example $(CH_3)_2 SnO$, $(C_2H_5)_2 SnO$, $(C_4H_9)_2 SnO$, $(C_6H_{17})_2 SnO$, $(C_8H_{17})_2 SnO$, etc. are mentioned, it is not limited to these.

[0072]As a compound etc. which have a hydroxyl group made to react to an oxygenated tin compound, for example, methanol, ethanol, n-butanol, 2-ethylhexanol, ; alcoholic L, such as lauryl alcohol, J — phenols L, such as nonyl phenol, J; — propanolamine. Amino alcohol, such as ethanolamine, dimethyl propanolamine, and diethanolamine; although mercaptoalcohol, such as mercaptoopropanol, etc. are mentioned, it is not limited to these.

[0073]As for a tin compound (K-1), it is preferred that it is especially a compound expressed with a following formula (4) or a following formula (5).

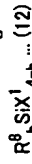
[0074]

[Formula 2]



[0075](Among a formula (4) and (5), R^3 is a univalent hydrocarbon group of the carbon numbers 1-20, and) Y An amino group, a hydrocarbon group (carbon numbers 1-8), a halogenated hydrocarbon group (carbon numbers 1-8), It is the basis chosen from the group which consists of a cyano alkyl group (carbon numbers 1-8 other than a cyano group), an alkoxy group (carbon numbers 1-8), a halogenation alkoxy group (carbon numbers 1-8), and a cyanoalkoxy group (carbon numbers 1-8 other than a cyano group), two or more R^3 may be the same, or may differ, and two or more Y may be the same, or may differ.

[0076]As a low molecular weight compound (L) which has a hydrolytic silicon group used by this invention, a low molecular weight compound which has a hydrolytic silicon group containing a silicon atom which a hydroxyl group and/or a hydrolytic basis combined can be used, and it is preferred that it is 1000 or less molecular weight. A silicon compound especially expressed with a following formula (12) is preferred.



R^6 is a univalent hydrocarbon group substitution of the carbon numbers 1-20, or unsubstituted among a formula, X^1 is a hydroxyl group or a hydrolytic basis, and b is an integer of 0-3, when two or more R^6 exists, it may be the same or may differ, and when two or more X^1 exists, it may be the same or may differ.

[0077] R^8 is a univalent hydrocarbon group substitution of the carbon numbers 1-20, or unsubstituted, and is a with a carbon number of eight or less alkyl group, a phenyl group, or a fluoro alkyl group preferably. They are a methyl group, an ethyl group, a propyl group, a propenyl group, a butyl group, a hexyl group, a cyclohexyl group, a phenyl group, etc. especially preferably.

[0078] X^1 is a hydroxyl group or a hydrolytic basis, and there are a halogen atom, an alkoxy group, an acyloxy group, an amide group, an amino group, an aminoxy group, and a KETOKISHI mate group as a hydrolytic basis, for example. As for especially a carbon number of a hydrolytic basis which has a carbon atom among these, four or less are [six or less] preferred. As desirable X , a with a carbon number of four or less lower alkoxy group especially a methoxy group, an ethoxy group, a propoxy group, etc. can be illustrated.

[0079]Specifically Tetra alkoxy silane; trimethoxy methylsilanes, such as tetraethyl silicate and tetramethyl silicate, Trialkoxy silane, such as TORIETOKISHI methylsilane and trimethoxy vinylsilane; Dimethoxy dimethylsilane, Dialkoxo silanes, such as diethoxy dimethylsilane; mono- alkoxy silane, such as methoxy trimethylsilane and ethoxy trimethylsilane, those hydrolyzates, or a partial hydrolyzate is mentioned. [0080]Those hydrolyzate or partial hydrolyzates, such as acetoxysilane, such as chlorosiloxanes, such as chloro trimethylsilane and dichlorodimethylsilane, a dimethyldiacetoxysilane, and vinyltriacetoxysilane, and N -trimethylsilyl acetamide, are also mentioned.

[0081]Considering influence of an ease of handling, and physical properties on a cured body, alkoxy silanes, especially a dialkoxo silane are preferred. Partial condensate of these silicon compounds can also be used. [0082]a low molecular weight compound (L) and a tin compound (K-1) in which a tin compound (K-3) or (K-4) has a hydrolytic silicon group — or (K-2) — from — it is obtained. It may be a low molecular weight compound (L) which has a hydrolytic silicon group, a tin compound (K-1), or (K-2) a mixture produced by only mixing, and it may react, and may become a reactant, and they may live together.

[0083]As for a tin compound (K-3) or (K-4), it is preferred to obtain by agitating at ordinary temperature —

http://www4.ipdl.inpit.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi?atw_u=http%3A%2F%2Fwww4.ipdl.inpit.go... 2008/08/21

180 ** for 1 to 10 hours in a low molecular weight compound (L) which has a hydrolytic silicon group, a tin compound (K-1), or (K-2) a flask which carried out the nitrogen purge.

[0084]A low molecular weight compound (L) which has a hydrolytic silicon group, a tin compound (K-1), or a using rate of (K-2) can be chosen arbitrarily, in order to improve cold cure nature notably, the range of (L)/(K-1) or (K-2) $\geq 1/0.1 - 1/10$ is preferred, and especially (L)/(K-1) or (K-2) $\geq 1/0.5 - 1/5$ are preferred.

[0085]In use of a tin compound (K) as the above-mentioned curing catalyst, it may be used alone, two or more sorts may be used together, and it may use together with other catalysts other than the above. The amount of tin compound (K) used as these curing catalysts is 0.1 - 5 weight section preferably 0.01 to 10 weight section to a total of 100 weight sections of a polymer (A) or a polymer (B). When it becomes less than 0.01 weight sections, pot life is long, but since an adverse effect will appear in physical properties, such as heat resistance, if a cure rate becomes insufficient and ten weight sections are exceeded, it is not desirable.

[0086]Other curing catalysts are used together and a cure rate can be controlled. The following compound is mentioned as such a curing catalyst. A salt, various kinds of acid, and a base substance of carboxylic acid of various metal, such as an alkyl titanate, an organic silicon titanate, and dibutyltin dilaurate, can be used. Specifically, amine salt, such as 2-ethylhexanoic acid tin, 2-ethylhexanoic acid lead and dialkyl tin dicarboxylic acid salt, organic amine, and dibutyl amine 2-ethylhexoate, etc. are mentioned.

[0087](Room-temperature-curing nature constituent) The following additive agent can also be included by room-temperature-curing nature constituent of this invention. Hereafter, an additive agent is explained.

[0088](Bulking agent) A publicly known bulking agent can be used as a bulking agent. Especially the amount of bulking agent used has 50 - 250 preferred weight section 0.001 to 1000 weight section to a total of 100 weight sections of a polymer (A) or a polymer (B), and a polymer (B). The following are mentioned as an example of a bulking agent. These bulking agents may be used independently and may be used together two or more sorts.

[0089]Calcium carbonate which carried out the surface treatment of the surface with fatty acid or a resin acid system organic matter, Colloid calcium carbonate with a mean particle diameter of 1 micrometer or less which impalpable-powderized this calcium carbonate further, Calcium carbonate, such as precipitated calcium carbonate with a mean particle diameter of 1-3 micrometers manufactured with a sedimentation method, and heavy calcium carbonate with a mean particle diameter of 1-20 micrometers. Fumed silica, sedimentation nature silica, a silicic acid anhydride, hydrous silicic acids, and carbon black, Magnesium carbonate, diatomite, calcination clay, clay, talc, titanium oxide, bentonite, organic bentonite, ferric oxide, zinc oxide, an active white, a milt balloon, glass balloons, wood flour, pulp, a cotton chip, mica, and blacking wash farina — rubbing — powder state bulking agents, such as farina, graphite, aluminum impalpable powder, and the Flint powder. Fibrous fillers, such as asbestos, glass fiber, a glass filament, carbon fiber, the Kevlar textiles, and a polyethylene fiber.

[0090](Plasticizer) A publicly known plasticizer can be used as a plasticizer. The amount of plasticizer used has 0.001 - 1000 preferred weight section to a total of 100 weight sections of a polymer (A) or a polymer (A), and a polymer (B). The following are mentioned as an example of a plasticizer.

[0091]Phthalic ester, such as di-(2-ethylhexyl)phthalate (the following, DOP), dibutyl phthalate, and phthalic acid benzyl butyl ester Aliphatic-carboxylic-acid ester, such as dioctyl adipate, a succinic acid screw (2-methylnonyl) dibutyl sebacate, and butyl oleate. Alcohol ester, such as pentaerythritol ester Phosphoric ester, such as triethyl phosphate and tricresyl phosphate Epoxy plasticizers, such as epoxidized soybean oil, 4,5-epoxy hexahydrophthalic acid dioctyl, and epoxy stearic acid benzyl. Chlorinated paraffin. Polyester plasticizers, such as polyester dibasic acid and dihydric alcohol are made to come to react. Polyether, such as polyoxypropylene glycol and its derivative. Polymeric plasticizers, such as oligomer, such as the oligomer of styrene systems, such as Poly alpha-methylstyrene and polystyrene, polybutadiene, Butadiene Acrylonitrile, polychloroprene, polyisoprene, polybutene, hydrogenation polybutene, and epoxidation polybutadiene.

[0092](Adhesive grant agent) An adhesive grant agent is used in order to improve an adhesive property further. As these adhesive grant agents, silane coupling agents, such as (meth)acryloxy group content Silang, amino group content Silang, sulfinthryl group content Silang, epoxy group content Silang, and carboxyl group content Silang, are mentioned.

[0093]As (meth)acryloxy group content Silang, 3-methacryloyl oxypropyl trimethoxysilane, 3-acryloxypropyl trimethoxysilane, 3-methacryloyl oxypropyl methyl dimethoxysilane, etc. are mentioned. [0094]As amino group content Silang, 3-aminopropyl trimethoxysilane, 3-aminopropyl triethoxysilane, 3-

http://www4.ipdl.inpit.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi?atw_u=http%3A%2F%2Fwww4.ipdl.inpit.go... 2008/08/21

aminopropyl methyl dimethoxysilane, N-(2-aminoethyl)-3-aminopropyl trimethoxysilane, N-(2-aminoethyl)-3-aminopropyl methyl dimethoxysilane, N-(2-aminoethyl)-3-aminopropyl triethoxysilane, 3-ureido propyl triethoxysilane, N-(N-vinylbenzyl 2-aminoethyl)-3-aminopropyl trimethoxysilane, 3-anilino propyltrimethoxysilane, etc. are mentioned.

[0095]As sulfinyl group content Silang, 3-mercapto propyltrimethoxysilane, 3-mercapto propyl triethoxysilane, 3-mercapto propylmethyl dimethoxysilane, 3-mercapto propylmethyl diethoxysilane, etc. are mentioned.

[0096]As epoxy group content Silang, 3-glycidyloxypropyl trimethoxysilane, 3-glycidyloxy propylmethyl dimethoxysilane, 3-glycidyloxy propyl triethoxysilane, etc. are mentioned.

[0097]As carboxyl group content Silang, 2-carboxyethyl triethoxysilane, 2-carboxyethyl phenylbis(2-methoxyethoxy)Silang, N-(N-carboxyl methyl-2-aminoethyl)-3-aminopropyl trimethoxysilane, etc. are mentioned.

[0098]A reactant produced by making two or more sorts of silane coupling agents react may be used. As an example of a reactant, a reactant of amino group content Silang and epoxy group content Silang, A reactant of amino group content Silang and (meth)acryloyloxy group content Silang, a reactant of epoxy group content Silang and sulfinyl group content Silang, a reactant of sulfinyl group content Silang, etc. are mentioned. These reactants are easily obtained by mixing this silane coupling agent and agitating in a room temperature -150 °C temperature requirement for 1 to 8 hours.

[0099]The above-mentioned compound may be used alone and may be used together two or more kinds. The amount of silane coupling agent used has 0 - 30 preferred weight section to a total of 100 weight sections of a polymer (A) or a polymer (A), and a polymer (B).

[0100]An epoxy resin may be added as an adhesive grant agent. An epoxy resin hardener may be further used together if needed. A common epoxy resin is mentioned as an epoxy resin which can be added to a constituent of this invention. Specifically, the following can be illustrated, 0 - 100 weight section of the amount used is preferred to a total of 100 weight sections of a polymer (A) or a polymer (A), and a polymer (B).

[0101]A bisphenol A-diglycidyl ether type epoxy resin, a bisphenol F-diglycidyl ether type epoxy resin, Fire retardancy type epoxy resins, such as a tetrabromobisphenol A-glycidyl ether type epoxy resin, Novolak type epoxy resin, a hydrogenation bisphenol A type epoxy resin, A glycidyl ether type epoxy resin of a bisphenol A-propylene oxide addition, 4-glycidyloxy benzoic acid glycidyl, phthalic acid diglycidyl, Diglycidyl ester system epoxy resins, such as tetrahydrophthalic acid diglycidyl and hexahydrophthalic acid diglycidyl, m-aminophenol series epoxy resin, a diaminodiphenylmethane system epoxy resin, Urethane modified epoxy resin, various cycloaliphatic-epoxy-resin, N, and N-diglycidyl aniline, N,N-diglycidyl o-toluidine, triglycidyl isocyanurate, A vinyl system polymer containing epoxy resins currently generally used and epoxy groups, such as an epoxidation thing of unsaturation polymers, such as glycidyl ether of polyhydric alcohol, such as polyalkylene glycol diglycidyl ether and glycerin, a hydantoin type epoxy resin, and petroleum resin, etc.

[0102]A hardening agent (or curing catalyst) of the above-mentioned epoxy resin may be used together to a constituent of this invention. A hardening agent for epoxy resins generally used as such a hardening agent is mentioned. Specifically, the following can be illustrated, 0.1 to 300 weight section of the amount used is preferred to an epoxy resin.

[0103]Triethylenetetramine, tetraethylenepentamine, diethylamino propylamine, N-aminoethyl piperazine, m-xylylene diamine, m-phenylenediamine, Diaminodiphenylmethane, diaminodiphenyl sulfone, isophoronediamine, Amines or those salts, such as 2,4,6-tris(dimethyl aminomethyl) phenol, Or blocked amines, such as a ketimine compound, polyamide resin, Imidazole derivatives, dicyandiamides, and boron trifluoride complex compounds,Phthalic anhydride, a hexahydrophthalic anhydride, a tetrahydrophthalic anhydride, Carboxylic anhydrides, such as a dodecenyl succinic acid anhydride and a pyromellitic anhydride, phenoxyl resin, carboxylic acid, alcohols, and a polyalkylene oxide system polymer (end amination polyoxypropylene glycol) that averages a basis which can react to an epoxy group and it has at least one piece in intramolecular Liquefied end functional group content polymers, such as end carboxylation polyoxypropylene glycol, etc. polybutadiene in which an end was embellished with a hydroxyl group, a carboxyl group, an amino group, etc., hydrogenation polybutadiene, an acrylonitrile butadiene copolymer, and an acrylic polymer etc.

[0104](Solvent) When using a constituent of this invention as a hardenability constituent again, a solvent can also be added for the purpose of adjustment of viscosity, and improvement in preservation stability of a constituent. The amount of solvent used has 0.001 - 500 preferred weight section to a total of 100 weight sections of a polymer (A) or a polymer (A), and a polymer (B).

[0105]As a solvent, aliphatic hydrocarbon, aromatic hydrocarbon, and halogenated hydrocarbon. Alcohols, ketone, ester species, ether, ester alcohols, ketone alcohol, ether alcohol, ketone ether, ketone ester species, and ester ether can be used. When saving a constituent of this invention at a long period of time, since preservation stability of alcohols improves, they are preferred. As alcohols, alkyl alcohol of the carbon numbers 1-10 is preferred, and methanol, ethanol, isopropanol, isopentyl alcohol, especially hexyl alcohol, etc. are preferred.

[0106](Dehydrator) In order to improve the storage stability of a hardenability constituent of this invention further again, a little dehydrators can be added in the range which has an adverse effect on neither hardenability nor pliability. The amount of dehydrator used has 0.001 - 30 preferred weight section to a total of 100 weight sections of a polymer (A) or a polymer (A), and a polymer (B).

[0107]Specifically ORUTOGI acid alkyls, such as methyl orthoformate and ethyl orthoformate, Hydrolytic organic silicon compounds, such as altacetic acid alkyls, such as alt.methyl acetate and alt.ethyl acetate, methyl trimethoxysilane, vinyltrimethoxysilane, a tetramethoxy silane, and a tetraethoxysilane, a hydrolytic organic titanium compound, etc. can be used. Vinyltrimethoxysilane and a tetraethoxysilane are preferred especially from a point of cost and an effect.

[0108](Thixotropy grant agent) A thixotropy grant agent may be used again for an improvement of leppet nature. As such a thixotropy grant agent, hydrogenation castor oil, fatty acid amide, etc. are used.

[0109](Antiaing agent) As an antiaging agent, an antioxidant generally used, an ultraviolet ray absorbent, and light stabilizer are used suitably again. Each compound of a hindered amine system, a benzotriazol system, a benzophenone series, a benzoate system, a cyanoacrylate system, an acrylate system, a hindered phenol system, the Lynn system, and sulfur systems can be used suitably.

[0110](In addition to this) An air-oxidation hardenability compound and a photoresist compound can be added in order to improve adhesion and surface tackiness of a paint over a long period of time again. The amount of air-oxidation hardenability compound used to a total of 100 weight sections of a polymer (A) or a polymer (A), and a polymer (B) 0.001 - 50 weight section. The amount of photoresist compound used has 0.001 - 50 preferred weight section to a total of 100 weight sections of a polymer (A) or a polymer (A), and a polymer (B).

[0111]Drying oil represented by tung oil, linseed oil, etc. as such an air-oxidation hardenability compound, An acrylic polymer which denaturalized with various alkyl resins produced by denaturalizing this compound, and drying oil. Various denaturation things (maleinized denaturation, boiled oil denaturation, etc.) of diene system polymers, such as a polymer of silicone resin, polybutadiene, and diene of the carbon numbers 5-8 and a copolymer, and also this polymer, or a copolymer, etc. are mentioned. As a photoresist compound, polyfunctional acrylate is usually used. In addition, organic colors, such as inorganic pigments, such as iron oxide, chrome oxide, and titanium oxide, and copper phthalocyanine blue, and Phthalocyanine Green, are mentioned to paints.

[0112]A room-temperature-curing nature constituent of this invention is suitable for a use as which it can be used for sealant, a water blocking material, adhesives, a coating agent, etc., and dynamic flattery nature to sufficient cohesive force and adherend of especially the hardened material itself is required.

[0113]

[Example]The example and comparative example which produced the hardened material are shown below using the polymer (P1-P11, P13-P23) manufactured in the examples 1-11, 13-23 of manufacture. A part shows a weight section. In the examples 1-12 of manufacture, a hydroxyl value conversion molecular weight shows the molecular weight converted from the hydroxyl value of the polyoxyalkylene polymer which has a hydroxyl group which is a raw material. M_w/M_n is the value measured by the gel permeation chromatograph using a tetrahydrofuran as a solvent. The analytical curve was prepared using polyoxyalkylene polyol. In the examples 14-23 of manufacture, the molecular weight was measured by the gel permeation chromatograph, using a tetrahydrofuran as a solvent. The analytical curve was prepared using polystyrene.

[0114](Example 1 of manufacture) Glycerin was used as the initiator and the bottom propylene oxide of existence of a zinchexacyano cobaltate glyme complex compound catalyst was made to react. The methanol solution of sodium methoxide is added to the hydroxyl value conversion molecular weight 17000 and polyoxypropylene triol of $M_w/M_n=1.3$. Scale loss pressing-down methanol was distilled off and the terminal hydroxyl groups of polyoxypropylene triol was changed into sodium alcoholate. Next, the allyl chloride was made to react. The unreacted allyl chloride was removed and refined and allyl group end polypropylene oxide was obtained (let this be the polymer U1.). When the hydroxyl group which remains was

analyzed by the measuring method of the hydroxyl value, they were 0.01 millimol /g. The trimethoxysilane which is a hydrosilyl compound was made to react under existence of a platinum catalyst to the polymer U1, and the polymer P1 which has an average of two trimethoxysilyl groups at the end was obtained. [0115](Example 2 of manufacture) Propylene glycol. The hydroxyl value conversion molecular weight 17000 which considered it as the initiator, made the bottom propylene oxide of existence of a zinchexacyano cobaltate glyme complex compound catalyst react, and was obtained, and the polyoxypropylene glycol of $M_w/M_n=1.3$ are used. The polypropylene oxide which has an allyl group at the end by the same method as the example 1 of manufacture was obtained (the hydroxyl groups which remain are 0.01 millimols /g). The trimethoxysilane which is a hydrosilyl compound was made to react under existence of a platinum catalyst to this reactant, and the polymer P2 which has an average of 1.3 trimethoxysilyl groups at the end was obtained.

[0116](Example 3 of manufacture) The hydroxyl value conversion molecular weight 15000 which used sorbitol as the initiator, made the bottom propylene oxide of existence of a zinchexacyano cobaltate glyme complex compound catalyst react, and was obtained, and polyoxypropylene hexaol of $M_w/M_n=1.3$ are used. The polypropylene oxide which has an allyl group at the end by the same method as the example 1 of manufacture was obtained (the hydroxyl groups which remain are 0.01 millimols /g). The trimethoxysilane which is a hydrosilyl compound was made to react under existence of a platinum catalyst to this reactant, and the polymer P3 which has an average of 3.9 trimethoxysilyl groups at the end was obtained. [0117](Example 4 of manufacture) The mixture which made the mole ratio methyl dimethoxysilane and trimethoxysilane which are hydrosilyl compounds, and was mixed in proportion of 30 to 70 is made to react under existence of a platinum catalyst to the polymer U1 manufactured in the example 1 of manufacture, the polymer P4 which has simultaneously an average of 0.6 methyl dimethoxy silyl group and an average of 1.4 trimethoxysilyl groups at the end was obtained.

[0118](Example 5 of manufacture) 3-mercaptopropyltrimethoxysilane which is a silyl compound to the polymer U1 manufactured in the example 1 of manufacture, it was made to react using the 2,2'-azobis-2-methylbutyronitrile which is a polymerization initiator, and the polymer P5 which has an average of two trimethoxysilyl groups at the end was obtained.

[0119](Example 6 of manufacture) It refined, after polymerizing propylene oxide using the zinchexacyano cobaltate catalyst by having used glycerin as the initiator and obtaining the hydroxyl value conversion molecular weight 17000 and polyoxypropylene triol of $M_w/M_n=1.3$. Isocyanate propyltrimethoxysilane was added to this, the urethane-ized reaction was performed, the end was changed into the trimethoxysilyl group, and the polymer P6 of the molecular weight 18000 which has an average of two trimethoxysilyl groups at the end was obtained.

[0120](Example 7 of manufacture) To the polymer U1 manufactured in the example 1 of manufacture, methyl dimethoxysilane which is a hydrosilyl compound was made to react under existence of a platinum catalyst, and the polymer P7 which has an average of two methyl dimethoxy silyl groups at the end was obtained.

[0121](Example 8 of manufacture) The hydroxyl value conversion molecular weight 7000 which used propylene glycol as the initiator, made the bottom propylene oxide of existence of a zinchexacyano cobaltate glyme complex compound catalyst react, and was obtained, and the polyoxypropylene glycol of $M_w/M_n=1.2$ are used. The polypropylene oxide which has an allyl group at the end by the same method as the example 1 of manufacture was obtained (the hydroxyl groups which remain are 0.01 millimols /g). Methyl dimethoxysilane which is a hydrosilyl compound was made to react under existence of a platinum catalyst to this reactant, and the polymer P8 which has an average of 1.3 methyl dimethoxy silyl groups at the end was obtained.

[0122](Example 9 of manufacture) The hydroxyl value conversion molecular weight 7000 which used propylene glycol as the initiator, made the bottom propylene oxide of existence of a zinchexacyano cobaltate glyme complex compound catalyst react, and was obtained, and the polyoxypropylene glycol of $M_w/M_n=1.2$ are used. The polypropylene oxide which has an allyl group at the end by the same method as the example 1 of manufacture was obtained (the hydroxyl groups which remain are 0.01 millimols /g). The trimethoxysilane which is a hydrosilyl compound was made to react under existence of a platinum catalyst to this reactant, and the polymer P9 which has an average of 1.3 trimethoxysilyl groups at the end was obtained.

[0123](Example 10 of manufacture) The methanol solution of sodium methoxide was added to polyoxypropylene diol of the hydroxyl value conversion molecular weight 3000 obtained using the potassium

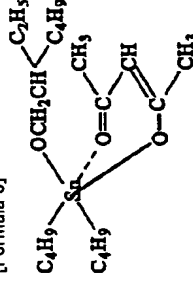
hydroxide catalyst, scale loss pressing-down methanol was distilled off, and terminal hydroxyl groups was changed into sodium alcoholate. Next, the allyl chloride was made to react continuously, after making it react to chlorobromomethane and performing polymers quantification. The unreacted allyl chloride was removed and refined and the polypropylene oxide ($M_w/M_n=1.9$) which has an allyloxy group at the end was obtained (the hydroxyl groups which remain are 0.01 millimols /g). The polymer P10 of the molecular weight 7000 which makes the trimethoxysilane which is a hydrosilyl compound react to this under existence of a platinum catalyst, and has an average of 1.3 trimethoxysilyl groups at the end was obtained.

[0124](Example 11 of manufacture) The hydroxyl value conversion molecular weight 6000 obtained using the potassium hydroxide catalyst and polyoxypropylene diol of $M_w/M_n=1.9$ are used. The polypropylene oxide which has an allyloxy group at the end by the same method as the example 1 of manufacture was obtained (the hydroxyl groups which remain are 0.01 millimols /g). The trimethoxysilane which is a hydrosilyl compound was made to react to this under existence of a platinum catalyst, and the polymer P11 which has an average of 1.3 trimethoxysilyl groups at the end was obtained.

[0125](Example 12 of manufacture) Add 49.8 g (0.2 mol) of dibutyltin oxide to toluene 150cm³ in glass reactors, and 13.0 g (0.1 mol) of 2-ethylhexanol is added. It was made to react removing the water which carries out azeotropy to bottom toluene of heating churning until the water of the amount of theories finishes distilling off. 10.0 g (0.1 mol) of acetylacetones are added after that, and it was made to react removing the water which carries out azeotropy to toluene further until the water of the amount of theories finishes distilling off. It filtered in order to remove a little sediments, and it distilled off under decompression of toluene further, and the light yellow fluid [compound (Q)] was obtained. It checked that the compound expressed with ** 3 was generating.

[0126]

[Formula 3]



[0127](Examples 1-10 and comparative examples 1-4) The inside of the polymers P1-P11, Calcium carbonate to 100 copies of polymers shown in Tables 1 and 2 150 copies, After adding 50 copies and a thioxotropy grant agent for di-2-ethylhexyl phthalate, adding one copy for three copies and a phenolic antioxidant and kneading under a nitrogen atmosphere. Two copies or dibutyltin bisacetylacetonate (AC) 2 copy was added, the compound (Q) obtained in the example 12 of manufacture as a curing catalyst was kneaded further, and the hardenability constituent was obtained. However, the comparative example 2 and the comparative example 4 used two copies of dibutyltin dilaurate (DBTDL) instead of a tin compound (Q) or dibutyltin bisacetylacetonate (AC) using 100 copies of things mixed by five P1/of examples P7=7 / 3 (weight ratio). The result of having done the following examinations about the obtained hardenability constituent is shown in Table 1 and Table 2.

[0128]H type tensile test sample was produced based on <50% tensile stress and adhesive failure state> JIS A5758, using an aluminum plate as adherend. After recuperating oneself for 14 days at 30 more ** for 14 days according to a normal condition, the tensile test was done and the fracture state with 50% tensile stress and the substrate at the time of destruction was measured. As a fracture state, subsequently, thin layer cohesive failure (TCF) is preferred, and since the adhesive property is insufficient, interfacial failure (AF) is not preferred [cohesive failure (CF) is the most preferred, and / cohesive failure].

[0129]The hardenability constituent was slushed so that it might become a thickness of 4 cm into the cup with a <penetration> diameter of 4 cm of a cylindrical shape, and it was neglected under the atmosphere of 65% humidity at 20 ** for 6 hours. The situation of hardening to a depth direction from the surface was seen using the needle for [1.25g] asphalt using the penetrator based on JISK2530 after that. That is, the degree of penetration of the needle for 5 seconds from the perpendicular direction upper part to a lower part (penetration, unitom) was measured. The one where penetration is larger means that hardening from the surface is not progressing.

[0130](Example 13 of manufacture) Based on the method indicated to JP, 1-170681A, 1,4-bis(1-chloro-1-

methylethyl)benzene is used as an initiator. The molecular weight which has an isopropenyl group at a rate of about 92% in the both ends which polymerized isobutylene by making boron trichloride into a catalyst, and which carried out back dehydrochlorination and were manufactured makes chloroplatinic acid with a catalyst the isobutylene system polymer of about 5000, and trichlorosilane is made to react in 90 ** 12 hours. The polyisobutylene system polymer P13 which has a trimethoxysilyl group at the end by making methanol react to methyl orthoformate furthermore was obtained.

[0131](Example 14 of manufacture) Based on the method indicated to JP,1-170681,A, 1,4-bis(1-chloro-1-methylethyl)benzene is used as an initiator. The molecular weight which has an isopropenyl group at a rate of about 92% in the both ends which polymerized isobutylene by making boron trichloride into a catalyst, and which carried out back dehydrochlorination and were manufactured makes chloroplatinic acid with a catalyst the isobutylene system polymer of about 5000, and methyl dichlorosilane is made to react in 90 ** 12 hours. The polyisobutylene system polymer P14 which has a methyl dimethoxy silyl group at the end by making methanol react to methyl orthoformate furthermore was obtained.

[0132](Example 15 of manufacture) 90-mol% of 3-isocyanate propyltrimethoxysilane was made to react to an end to the terminal hydroxyl groups of the hydrogenation polybutadiene (polytail HA, Mitsubishi Chemical make) which has a hydroxyl group, and the hydrogenation polybutadiene polymerization object P15 which has a trimethoxysilyl group at the end was acquired.

[0133](Example 16 of manufacture) the hydrogenation polybutadiene (polytail HA) which has a hydroxyl group at the end 90-mol% of 3-isocyanate propylmethyl dimethoxysilane was made to react to the Mitsubishi Chemical terminal hydroxyl groups, and the hydrogenation polybutadiene polymerization object P16 which has a methyl dimethoxy silyl group at the end was acquired.

[0134](Examples 11-14 and comparative examples 5-7) As opposed to 100 copies of polymers shown in Table 3 among the polymers P13-P16, 100 copies and heavy calcium carbonate for fatty acid surface treatment calcium carbonate 50 copies, As a plasticizer a high boiling point hydrocarbon system plasticizer (high ZORU of Nippon Oil Chemicals) 75 copies, After having added three copies and five copies of sodium sulfate hydrates for the thixotropy grant agent, having added one copy for the phenolic antioxidant, adding one copy and one copy of ultraviolet ray absorbent for the 3rd class hindered amine light stabiliser and kneading under a nitrogen atmosphere, two copies of curing catalysts shown in a table were added, it kneaded further, and the hardenability constituent was obtained. However, 14 used 100 copies of things mixed by P13/of examples P14=1 / 1 (weight ratio).

[0135]The obtained hardenability constituent was used and the same examination as Examples 1-10 and the comparative examples 1-4 was done. A result is shown in Table 3.

[0136](Example 17 of manufacture) 100 g of the polymer P1 was put into the reactor with a churning group, and it heated at 100 **, and it added over 3 hours from the dropping funnel there, agitating the solution of 15 g of acrylonitrile, 15g of styrene, and 0.3 g of 2,2'-azobisisobutyronitrile. After continuing heating churning at 100 ** for further 2 hours, devolatilization operation was performed under decompression and the polymer mixture P17 of the letter of nebula was obtained.

[0137](Example 18 of manufacture) The polymer mixture P18 was manufactured like the example 17 of manufacture except using the polymer P7 (methyl dimethoxy silyl group end) for a raw material instead of the polymer P1 (trimethoxysilyl group end).

[0138](Example 19 of manufacture) 100 g of the polymer P1 was put into the reactor with an agitator, and 50 g of toluene was added and diluted. Heat this mixture at 100 ** and 20 g of acrylonitrile, 20 g of styrene. The solution which dissolved 0.3 g of 2,2'-azobisisobutyronitrile in 5g of glycidyl methacrylate and 2 g of 3-methacryloyl oxypropyl trimethoxysilane was dropped under churning over 3 hours. The toluene solution of 0.2 g of 2,2'-azobisisobutyronitrile was dropped at the end of dropping back pan over 30 minutes, and the back carried out heating churning at 100 ** for 3 hours. Toluene was distilled out of the obtained mixture under 100 ** decompression, and the polymer mixture P19 of the letter of nebula was obtained.

[0139](Example 20 of manufacture) The polymer mixture P20 of the letter of nebula was manufactured like the example 19 of manufacture except replacing a raw material with the polymer P1 (trimethoxysilyl group end), and using the polymer P7 (methyl dimethoxy silyl group end).

[0140](Example 21 of manufacture) 100 g of the polymer P1 was put into the reactor with an agitator. Heat this at 100 ** and 5 g of styrene, 10 g of methyl methacrylate. The solution which dissolved 7 g of butyl methacrylate, 2 g of methacrylic acid octadecyl, 18 g of 3-methacryloyl oxypropyl trimethoxysilane, and 0.5 g of 2,2'-azobisisobutyronitrile was dropped under churning over 3 hours. The toluene solution of 0.2 g of 2,2'-azobisisobutyronitrile was dropped at the end of dropping back pan over 30 minutes, and the back

carried out heating churning at 100 ** for 3 hours. Toluene was distilled out of the obtained mixture under 100 ** decompression, and the polymer mixture P21 of the letter of nebula was obtained. [0141](Example 22 of manufacture) The polymer P22 was manufactured like the example 21 of manufacture except replacing a raw material with the polymer P1 (trimethoxysilyl group end), and using the polymer P7 (methyl dimethoxy silyl group end).

[0142](Examples 15-19 and comparative examples 8-11) The inside of the polymers P17-P22, Fatty acid surface treatment calcium carbonate to 100 copies of polymers shown in Table 4 50 copies. After having added one copy for the phenolic antioxidant, adding one copy and one copy of ultraviolet ray absorbent for the 3rd class hindered amine light stabiliser and kneading under a nitrogen atmosphere, two copies of curing catalysts shown in a table were added, it kneaded further, and the hardenability constituent was obtained. However, 19 used 100 copies of things mixed by P17/of examples P18-1 / 1 (weight ratio).

[0143]The same examination as Examples 1-10 and the comparative examples 1-4 was done. A result is shown in Table 4.

[0144]

[Table 1]

	実施例 例1	実施例 例2	実施例 例3	実施例 例4	実施例 例5	実施例 例6	実施例 例7	実施例 例8	実施例 例9	実施例 例10
重合体	P1	P2	P3	P4	P1/ P7	P5	P6	P9	P10	P11
硬化性	AC	AC	AC	Q	Q	Q	Q	Q	Q	Q
粘度										
5000倍	2.8	3.5	3.3	2.4	2.5	2.4	2.0	4.5	3.2	3.5
粘度										
0.5g/cm ³										
硬さ	100/0	100/0	100/0	95/	95/	100/0	100/0	90/	70/10	80/
落下	0/0	0/0	0/0	5/0	5/0	0/0	0/0	10/0	20/0	20/0
落下										
0.5g/cm ³										
硬さ	0.3	0.2	0.2	0.5	0.5	0.5	0.4	0.4	0.7	0.9
硬さ										
0.5g/cm ³										

[0145]

[Table 2]

	比較 例1	比較 例2	比較 例3	比較 例4
重合体	P7	P7	P8	P1
硬化性	AC	DETL	AC	DETL
粘度	2.3	2.1	4.0	2.5
0.5g/cm ³				
硬さ	90/0	30/10	80/0	50/20
落下	10/0	70/0	70/0	70/0
落下				
0.5g/cm ³				
硬さ	2.2	3.5	2.7	2.8
硬さ				
0.5g/cm ³				

[0146]

[Table 3]

	実施例 例 11	実施例 例 12	実施例 例 13	実施例 例 14	比較 例 5	比較 例 6	比較 例 7
重合体	P13	P15	P15	P13/P1	P13	P14	P16
硬化剤	AC	AC	Q	AC	DBTL	AC	AC
500引張力 (kg/cm ²)	3.1	2.5	2.4	2.8	2.6	2.5	2.2
硬質化率 (CF /CF/NF)	100/0	100/0	100/0	100/0	40/20	20/10	15/10
針入度 (cm)	0	0	0	0	40	70	75
針入度 (cm)	0.6	0.7	0.7	1.6	3.8	2.5	2.5

[0147]

[Table 4]

	実施例 例 15	実施例 例 16	実施例 例 17	実施例 例 18	実施例 例 19	比較 例 8	比較 例 9	比較 例 10	比較 例 11
重合体	P17	P19	P21	P21	P17/P	P17	P18	P20	P22
硬化剤	AC	AC	AC	Q	AC	DBTL	AC	AC	Q
500引張 力 (kg /cm ²)	5.5	4.5	5.0	5.0	4.6	5.2	3.5	3.2	3.4
硬質化率 (CF /CF/NF)	100/0	100/0	100/0	100/0	35/5	40/20	20/10	15/10	15/15
針入度 (cm)	0	0	0	0	0	40	70	75	70
針入度 (cm)	0.5	0.8	0.8	0.9	3.0	18.5	7.5	8.9	8.5

[0148]

[Effect of the invention]The hardenability of the depths is improved and the hardenability constituent in this invention has the effect that an adhesive property with a substrate is good.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-109678

(P2000-109678A)

(43) 公開日 平成12年4月18日 (2000. 4. 18)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 0 8 L 71/02		C 0 8 L 71/02	4 J 0 0 2
C 0 8 G 65/336		C 0 8 G 65/32	Q 4 J 0 0 5
C 0 8 K 5/54		C 0 8 K 5/54	4 J 1 0 0
5/57		5/57	
C 0 8 L 83/04		C 0 8 L 83/04	

審査請求 未請求 請求項の数14 O L (全 17 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平10-287010

(22) 出願日 平成10年10月8日 (1998. 10. 8)

(71) 出願人 000000044

旭硝子株式会社

東京都千代田区有楽町一丁目12番1号

(72) 発明者 土居 孝夫

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社内

(72) 発明者 渡部 崇

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社内

(72) 発明者 小野口 竜夫

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 改良された室温硬化性組成物

(57) 【要約】

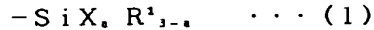
【課題】 硬化性、基材接着性に優れる硬化性組成物の提供。

【解決手段】 3つの加水分解性基がケイ素に結合した加水分解性ケイ素基を必須成分として有する重合体

(A)、硬化触媒としてジブチルスズオキシド、2-エチルヘキサノールおよびアセチルアセトンを反応させて得られるスズ化合物からなる硬化性組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】下記式(1)で表される加水分解性ケイ素基を有する重合体であって、該重合体の一部または全部が式(1)のaが3である加水分解性ケイ素基を有する重合体である重合体(A)、および硬化触媒として下記の(K-1)～(K-4)からなる群から選ばれる少なくとも1種のスズ化合物(K)を必須成分とする室温硬化性組成物。



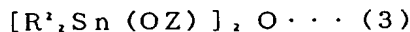
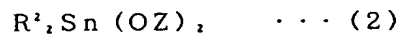
(式(1)中、 R^1 は炭素数1～20の置換または非置換の1価の有機基、Xは水酸基または加水分解性基、aは1、2または3を示す。ただし、 R^1 が複数個存在するときは、それらの R^1 は同じでも異なってもよく、Xが複数個存在するときは、それらのXは同じでも異なってもよい。)スズ化合物(K)：

(K-1)：下記式(2)で表されるスズ化合物。

(K-2)：下記式(3)で表されるスズ化合物。

(K-3)：(K-1)と加水分解性ケイ素基を有する低分子化合物(L)との混合物または反応物。

(K-4)：(K-2)と加水分解性ケイ素基を有する低分子化合物(L)との混合物または反応物。



(式(2)、(3)中、 R^2 は炭素数1～20の1価の炭化水素基であり、Zは炭素数1～20の1価の炭化水素基、または分子内でSnに対して配位結合を形成する部分を有する有機基である。複数個の R^2 は同じでも異なってもよく、複数個のZは同じでも異なってもよい。)

【請求項2】下記式(1)で表される加水分解性ケイ素基を有する重合体であって、該重合体の一部または全部が(1)のaが3である加水分解性ケイ素基を有する重合体である重合体(A)、および硬化触媒として下記の(M-1)および/または(M-2)からなるスズ化合物(M)を必須成分とする室温硬化性組成物。



(式(1)中、 R^1 は炭素数1～20の置換または非置換の1価の有機基であり、Xは水酸基または加水分解性基であり、aは1、2または3である。ただし、 R^1 が複数個存在するときは同、それらの R^1 は同じでも異なってもよく、Xが複数個存在するときは、それらのXは同じでも異なってもよい。)

スズ化合物(M)：

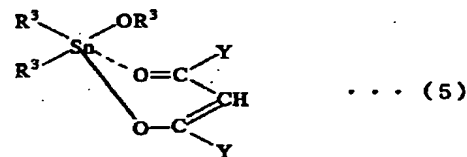
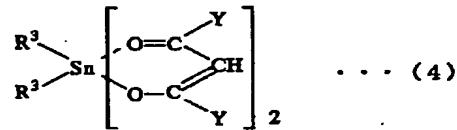
(M-1)：水酸基を有する化合物、アセチルアセトンおよびアセト酢酸エチルからなる群から選ばれる少なくとも1種と R^2_2SnO で表される含酸素スズ化合物(ただし R^2 は炭素数1～20の1価の炭化水素基であり、複数個の R^2 は同じでも異なってもよい。)とを反応させて得られる反応物。

(M-2)：(M-1)と加水分解性ケイ素基を有する

低分子化合物(L)との混合物または反応物。

【請求項3】スズ化合物(K-1)が下記式(4)または下記式(5)で表される化合物である、請求項1記載の室温硬化性組成物。

【化1】



(式(4)、(5)中、 R^3 は炭素数1～20の1価の炭化水素基であり、Yはアミノ基、炭素数1～8の炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、シアノアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン化アルコキシ基およびシアノアルコキシ基よりなる群から選ばれた基である。複数個の R^3 は同じでも異なってもよく、複数個のYは同じでも異なってもよい。)

【請求項4】重合体(A)の分子量が8000～50000である、請求項1または2記載の室温硬化性組成物。

【請求項5】重合体(A)が、式(1)で表される加水分解性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン重合体(B)である、請求項1、2または4記載の室温硬化性組成物。

【請求項6】ポリオキシアルキレン重合体(B)の分子量分布 M_w/M_n が1.7以下である、請求項5記載の室温硬化性組成物。

【請求項7】ポリオキシアルキレン重合体(B)が、開始剤の存在下、複合金属シアン化物錯体を触媒として環状エーテルを重合させて得られるポリオキシアルキレン重合体の末端に、式(1)で表される加水分解性ケイ素基を導入して得られる重合体である、請求項5または6記載の室温硬化性組成物。

【請求項8】ポリオキシアルキレン重合体(B)が、開始剤の存在下、環状エーテルを重合させて得られる、分子量分布 M_w/M_n が1.7以下であるポリオキシアルキレン重合体の末端に、式(1)で表される加水分解性ケイ素基を導入して得られる重合体である、請求項5、6または7記載の室温硬化性組成物。

【請求項9】ポリオキシアルキレン重合体(B)が、さらに、重合性不飽和基含有単量体(C)を重合して得ら

れる重合体(D)を含有する、請求項5、6、7または8記載の室温硬化性組成物。

【請求項10】ポリオキシアルキレン重合体(B)が、さらに、ポリオキシアルキレン重合体(B)中で重合性不飽和基含有単量体(C)を重合して得られる重合体(D)を含有する、請求項5、6、7または8記載の室温硬化性組成物。

【請求項11】重合性不飽和基含有単量体(C)の一部または全部が、重合性不飽和基を有し、かつ、グリシジル基および／または式(1)で表される加水分解性ケイ素基を有する単量体である、請求項9または10記載の室温硬化性組成物。

【請求項12】重合体(A)の一部または全部が、式(1)中のaが1または2である加水分解性ケイ素基および式(1)中のaが3である加水分解性ケイ素基を併有する重合体である、請求項1、2、4、5、7、8、9、10または11記載の室温硬化性組成物。

【請求項13】重合体(A)が、式(1)中のaが1または2である加水分解性ケイ素基を有する重合体および式(1)中のaが3である加水分解性ケイ素基を有する重合体の両方を含有する、請求項1、2、4、5、7、8、9、10または11記載の室温硬化性組成物。

【請求項14】重合体(A)が、加水分解性ケイ素基として式(1)中のaが3である加水分解性ケイ素基のみを有する重合体である、請求項1、2、4、5、7、8、9、10または11記載の室温硬化性組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、接着性発現に至る時間が短くかつ種々の基材に対する接着性に優れた硬化物を与える室温硬化性組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】末端に加水分解性ケイ素基を有する各種の重合体を硬化させてシーラント、接着剤などに使用する方法はよく知られており、工業的に有用な方法である。このような重合体のうち、特に主鎖がポリオキシアルキレンである重合体は、室温で液状であり、かつ硬化物が比較的低温でも柔軟性を保持し、シーラント、接着剤などに利用する場合好ましい特性を備えている。

【0003】そのような重合体およびそれを使用した組成物として、特公昭61-18570や特公昭61-18582には、ケイ素原子1つ当たり2つの加水分解性基が結合してなる加水分解性ケイ素基含有重合体で分子量15000以下の重合体とその組成物が記載されている。このような重合体は硬化物の伸びや強度が不十分であり、また、特に空気中の湿分で硬化する組成物の場合、深部の硬化性が著しく劣っている欠点があった。また、同様の末端加水分解性ケイ素基を有する化合物で、高分子量かつ分子量分布が非常に狭い重合体とその組成物が特開平3-72527や特開平4-283258な

どで知られているが、この場合は硬化物の伸び、強度および硬化性は改善されているものの、特に迅速に硬化させて硬化物を得たい場合、その硬化性は未だ充分とはいえなかった。

【0004】また2つの加水分解性基が結合したケイ素基と比較して、1つのケイ素基に3つの加水分解性基が結合したケイ素基はその加水分解速度が速くなり、そのような末端を有する重合体の硬化速度は速くなると期待される。そのような重合体として、特公昭58-10418や特公昭58-10430にはケイ素原子1つ当たり3つの加水分解性基が結合してなる加水分解性ケイ素基を有する重合体であって、分子量が6000以下の比較的低分子量の重合体が記載されている。このような重合体はその硬化速度は確かに速くなっているものの、特に低温での内部硬化性や、硬化物の伸びや柔軟性という点で充分ではなかった。また、これらの重合体は単独で特に接着剤の用途に使用した場合、接着力が低いという欠点があった。

【0005】このような重合体に室温硬化性を付与するためにいわゆる硬化触媒を使用することが通常行われる。硬化触媒としては、カルボン酸の金属塩など有機金属化合物、酸性または塩基性化合物などが知られており、なかでもスズのカルボン酸塩やその他の有機スズ化合物が一般的である。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかし、公知例として知られているジブチルスズジラウレート、ジブチルスズジアセテートなどの4価の有機スズ化合物を触媒として使用して硬化させた場合、硬化速度が十分に満足できるものではなく、特に硬化体の表面から遠い部分いわゆる深部の硬化速度が不十分であり、また基材との接着性にも問題があった。

【0007】そのような欠点を解消する試みとして、特公平1-58219には含酸素スズ化合物とエステル化合物との反応物を硬化触媒として用いる方法も提案されているが、低温での硬化性が充分ではなかった。

【0008】その他、特開昭61-141761にはジアルキルスズビスアセチルアセトナート化合物を硬化触媒として用いる方法も提案されており、室温および低温での硬化性も改善されている。しかし、上記文献などに提案されている従来知られている有機重合体との組み合わせでは表面層の硬化の速さに比べて内部の硬化性は充分ではなかった。

【0009】以上のように加水分解性ケイ素基を有する重合体に対して、その柔軟性や作業性を大きく悪化させることなく深部硬化性や基材との接着性を改良できる組成が望まれていた。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明は特定の硬化触媒を用いて、硬化性、特に接着性発現に至るまでの時間が

10

20

30

40

50

短縮された室温硬化性組成物に関するものである。

【0011】下記式(1)で表される加水分解性ケイ素基を有する重合体であって、該重合体の一部または全部が(1)のaが3である加水分解性ケイ素基を有する重合体である重合体(A)、および硬化触媒として下記の(K-1)~(K-4)からなる群から選ばれる少なくとも1種のスズ化合物(K)を必須成分とする室温硬化性組成物である。

【0012】 $-SiX_nR^{1-3}_n$ (1)

(式(1)中、 R^1 は炭素数1~20の置換または非置換の1価の有機基であり、Xは水酸基または加水分解性基であり、aは1、2または3である。ただし、 R^1 が複数個存在するときは、それらの R^1 は同じでも異なってもよく、Xが複数個存在するときは、それらのXは同じでも異なってもよい。)

【0013】スズ化合物(K)：

(K-1)：下記式(2)で表されるスズ化合物。

(K-2)：下記式(3)で表されるスズ化合物。

(K-3)：(K-1)と加水分解性ケイ素基を有する低分子化合物(L)との混合物または反応物。

(K-4)：(K-2)と加水分解性ケイ素基を有する低分子化合物(L)との混合物または反応物。

$R^2_2Sn(OZ)_2$ (2)

$[R^2_2Sn(OZ)]_n$ (3)

(式(2)、(3)中、 R^2 は炭素数1~20の1価の炭化水素基であり、Zは炭素数1~20の1価の炭化水素基、または分子内でSnに対して配位結合を形成する部分を有する有機基である。複数個の R^2 は同じでも異なってもよく、複数個のZは同じでも異なってもよい。)

【0014】(重合体(A))本発明において、重合体(A)の主鎖としては、ポリオキシアルキレン、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリオレフィンなどが挙げられるが、本質的に主鎖がポリオキシアルキレンからなることが特に好ましい。以下、重合体(A)のうち主鎖がポリオキシアルキレンである重合体(以下、ポリオキシアルキレン重合体(B)という)について代表して説明する。

【0015】(ポリオキシアルキレン重合体(B))式(1)で表される加水分解性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン重合体(B)は、たとえば特開平3-47825、特開平3-72527、特開平3-79627などに提案されている。ポリオキシアルキレン重合体(B)は以下に述べるように、官能基を有するポリオキシアルキレン重合体を原料とし、その末端に有機基を介してまたは介さずして加水分解性ケイ素基を導入して製造されることが好ましい。

【0016】原料ポリオキシアルキレン重合体としては、触媒の存在下かつ開始剤の存在下、環状エーテルなどを反応させて製造される水酸基末端のものが好まし

い。開始剤としては1つ以上の水酸基を有するヒドロキシ化合物などが使用できる。環状エーテルとしてはエチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、ヘキシレンオキシド、テトラヒドロフランなどが挙げられる。触媒としては、カリウム系化合物やセシウム系化合物などのアルカリ金属触媒、複合金属シアン化物錯体触媒、金属ポルフィリン触媒などが挙げられる。

【0017】本発明においては、原料ポリオキシアルキレン重合体として分子量8000~50000の高分子量のポリオキシアルキレン重合体を使用することが好ましい。したがってアルカリ触媒などを用いて製造した比較的低分子量のポリオキシアルキレン重合体に塩化メチレンなどの多ハロゲン化合物を反応させることにより多量化して得られるポリオキシアルキレン重合体や複合金属シアン化物錯体触媒を用いて製造したポリオキシアルキレン重合体を使用することが好ましい。

【0018】また、特に重量平均分子量(M_w)および数平均分子量(M_n)の比 M_w/M_n が1.7以下のポリオキシアルキレン重合体を使用することが好ましく、 M_w/M_n は1.6以下であることがさらに好ましく、 M_w/M_n は1.5以下であることが特に好ましい。

【0019】本発明の加水分解性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン重合体(B)はこのようなポリオキシアルキレン重合体を原料としてさらに末端基を変性して加水分解性ケイ素基とすることによって得られる。原料ポリオキシアルキレン重合体の M_w/M_n が小さいほど、それを原料として得られるポリオキシアルキレン重合体(B)を硬化させた場合、弾性率が同じものでも硬化物の伸びが大きく高強度となり、かつ重合体の粘度が低くなり作業性に優れる。このようなポリオキシアルキレン重合体のなかでは特に複合金属シアン化物錯体を触媒として開始剤の存在下、アルキレンオキシドを重合させて得られるものが特に好ましく、そのようなアルキレンオキシド重合体の末端を変性して加水分解性ケイ素基としたものが最も好ましい。

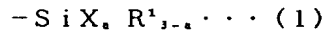
【0020】複合金属シアン化物錯体としては亜鉛ヘキサシアノコバルテートを主成分とする錯体が好ましく、なかでもエーテルおよび/またはアルコール錯体が好ましい。その組成は本質的に特公昭46-27250に記載されているものが使用できる。この場合、エーテルとしてはエチレングリコールジメチルエーテル(グライム)、ジエチレングリコールジメチルエーテル(ジグライム)などが好ましく、錯体の製造時の取り扱いの点からグライムが特に好ましい。アルコールとしてはトブタノールが好ましい。

【0021】原料ポリオキシアルキレン重合体の官能基数は2以上が好ましい。硬化物特性として柔軟性を大きくしたい場合には原料ポリオキシアルキレン重合体の官能基数は2または3が特に好ましい。良好な接着性や硬化性を得る場合には原料ポリオキシアルキレン重合体の

官能基数は3～8が特に好ましい。原料ポリオキシアルキレン重合体としては、具体的にはポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン、ポリオキシブチレン、ポリオキシヘキシレン、ポリオキシテトラメチレンおよび2種以上の環状エーテルの共重合物が挙げられる。

【0022】特に好ましい原料ポリオキシアルキレン重合体は2～6価のポリオキシプロピレンポリオールであり、特にポリオキシプロピレンジオールとポリオキシプロピレントリオールである。また、下記(イ)や(ニ)の方法に用いる場合、アリル末端ポリオキシプロピレンモノオールなどのオレフィン末端のポリオキシアルキレン重合体も使用できる。

【0023】該ポリオキシアルキレン重合体(B)は、分子鎖の末端または側鎖に下記式(1)で表される加水分解性ケイ素基を有する。



(式(1)中、 R^1 は炭素数1～20の置換または非置換の1価の有機基であり、Xは水酸基または加水分解性基であり、aは1、2または3である。ただし、 R^1 が複数個存在するときはそれらの R^1 は同じでも異なってもよく、Xが複数個存在するときはそれらのXは同じでも異なってもよい。)

【0024】式(1)で表される加水分解性ケイ素基は、通常有機基を介して、原料ポリオキシアルキレン重合体に導入される。すなわち、ポリオキシアルキレン重合体(B)は式(2)で表される基を有することが好ましい。



(式(6)中、 R^2 は2価の有機基、 R^1 、X、aは上記に同じ。)

【0025】式(1)、(6)中 R^1 は炭素数1～20の置換または非置換の1価の有機基であり、好ましくは炭素数8以下のアルキル基、フェニル基またはフルオロアルキル基であり、特に好ましくは、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、フェニル基などである。 R^1 が複数個存在するときはそれらの R^1 は同じでも異なってもよい。

【0026】Xにおける加水分解性基としては、たとえばハロゲン原子、アルコキシ基、アシルオキシ基、アルケニルオキシ基、カルバモイル基、アミノ基、アミノオキシ基、ケトキシメート基などが挙げられる。

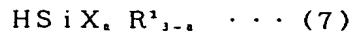
【0027】これらのうち炭素原子を有する加水分解性基の炭素数は6以下が好ましく、4以下が特に好ましい。好ましいXとしては炭素数4以下のアルコキシ基やアルケニルオキシ基、特にメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基またはプロベニルオキシ基が例示できる。またXが複数個存在するときはそれらのXは同じでも異なってもよい。

【0028】aは1、2または3である。重合体1分子中の加水分解性ケイ素基の数は1～8が好ましく、2～

6が特に好ましい。

【0029】原料ポリオキシアルキレン重合体へ加水分解性ケイ素基を導入する方法は特に限定されないが、たとえば以下の(イ)～(ニ)の方法で導入できる。

【0030】(イ)水酸基を有するポリオキシアルキレン重合体の末端に、オレフィン基を導入した後、式(7)で表されるヒドロシリル化合物を反応させる方法。

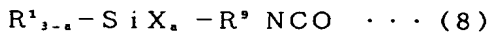


(式(7)中、 R^1 、X、aは前記に同じ。)

【0031】オレフィン基を導入する方法としては、不飽和基および官能基を有する化合物を、水酸基を有するポリオキシアルキレン重合体の末端水酸基に反応させて、エーテル結合、エステル結合、ウレタン結合またはカーボネート結合などにより結合させる方法が挙げられる。アルキレンオキシドを重合する際に、アリルグリシジルエーテルなどのオレフィン基含有エポキシ化合物を添加して共重合させることにより原料ポリオキシアルキレン重合体の側鎖にオレフィン基を導入する方法も使用できる。

【0032】また、ヒドロシリル化合物を反応させる際には、白金系触媒、ロジウム系触媒、コバルト系触媒、パラジウム系触媒、ニッケル系触媒などの触媒を使用できる。塩化白金酸、白金金属、塩化白金、白金オレフィン錯体などの白金系触媒が好ましい。また、ヒドロシリル化合物を反応させる反応は、30～150℃、好ましくは60～120℃の温度で数時間行うことが好ましい。

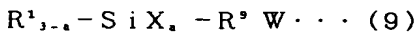
【0033】(ロ)水酸基を有するポリオキシアルキレン重合体の末端に式(8)で表される化合物を反応させる方法。



(式(8)中、 R^1 、X、aは前記に同じ。 R^2 は炭素数1～17の2価炭化水素基。)

上記反応の際には、公知のウレタン化触媒を用いてもよい。また上記反応は20～200℃、好ましくは50～150℃の温度で数時間行うことが好ましい。

【0034】(ハ)水酸基を有するポリオキシアルキレン重合体の末端にトリレンジイソシアネートなどのポリイソシアネート化合物を反応させてイソシアネート基末端とした後、該イソシアネート基に式(9)で表されるケイ素化合物のW基を反応させる方法。



(式(9)中、 R^1 、 R^2 、X、aは前記に同じ。Wは水酸基、カルボキシル基、メルカプト基およびアミノ基(1級または2級)から選ばれる活性水素含有基。)

【0035】(ニ)水酸基を有するポリオキシアルキレン重合体の末端にオレフィン基を導入した後、そのオレフィン基と、Wがメルカプト基である式(9)で表されるケイ素化合物のメルカプト基を反応させる方法。

【0036】Wがメルカプト基である式(9)で表されるケイ素化合物としては、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、3-メルカプトプロピルジメチルメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、などが挙げられる。

【0037】上記反応の際には、ラジカル発生剤などの重合開始剤を用いてもよく、場合によっては重合開始剤を用いることなく放射線や熱によって反応させてもよい。重合開始剤としては、たとえばパーオキシド系、アゾ系、またはレドックス系の重合開始剤や金属化合物触媒などが挙げられる。重合開始剤としては具体的には、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス-2-メチルブチロニトリル、ベンゾイルパーオキシド、t-アルキルパーオキシエステル、アセチルパーオキシド、ジイソプロピルパーオキシカーボネートなどが挙げられる。また上記反応は20~200℃、好ましくは50~150℃で数時間~数十時間行うことが好ましい。

【0038】(主鎖がポリオキシアルキレン重合体以外である場合)重合体(A)の主鎖が、ポリエステル、ポリカーボネートの場合、それぞれ水酸基末端のポリエステル、水酸基末端のポリカーボネートを原料として、ポリオキシアルキレン重合体(B)と同様の製法で製造できる。

【0039】主鎖がポリオレフィンの場合、ポリブタジエンポリオールや水添ポリブタジエンポリオールなどの水酸基末端のポリオレフィンを原料としてポリオキシアルキレン重合体(B)と同様の製法で製造できる。また、1, 4-ビス(1-クロロ-1-メチルエチル)ベンゼンを開始剤とし三塩化ホウ素を触媒としイソブチレンを重合させた後、脱塩化水素反応させて製造した、末端にイソプロペニル基を有するイソブチレン系重合体を原料として、ポリオキシアルキレン重合体(B)と同様の製法で製造できる。

【0040】(式(1)中のaが3である加水分解性ケイ素基)本発明における重合体(A)は一部または全部が「式(1)中のaが3である加水分解性ケイ素基」(以下、「加水分解性ケイ素基(E)」という)を有する重合体であることを要する。

【0041】「加水分解性ケイ素基(E)」としては、式(1)中のXが炭素数4以下のアルコキシ基である基、すなわち、炭素数4以下のアルコキシ基を有するトリアルコキシシリル基が特に好ましい。トリアルコキシシリル基を有する重合体は非常に反応性が高く、特に初期の硬化速度が非常に速い。

【0042】通常、式(1)で表される加水分解性ケイ素基における加水分解反応においては、水との反応によりシラノール基を発生し($-SiX + H_2O \rightarrow -SiOH + HX$ で表されるシラノール基発生反応)、さらに生

じたシラノール基どうしが縮合、またはシラノール基と加水分解性ケイ素基を縮合してシロキサン結合を生じる反応(縮合反応)によって進むと考えられている。いったんシラノール基が発生した後は、縮合反応は順調に進むと考えられる。トリアルコキシシリル基は、アルキルジアルコキシシリル基またはジアルキルアルコキシシリル基と比較して、シラノール基発生反応の初期における反応速度がきわめて速い。したがって、本発明の硬化性組成物は、短時間で十分な強度特性を発現し、特に接着性発現に至るまでの時間が短いという効果を有すると考えられる。

【0043】またトリアルコキシシリル基のうち、炭素数が小さいアルコキシ基を有するトリアルコキシシリル基の方が、炭素数の大きいアルコキシ基を有するトリアルコキシシリル基よりもシラノール基発生反応の初期における反応速度が速いため好ましく、トリメトキシシリル基、トリエトキシシリル基がより好ましく、トリメトキシシリル基がシラノール基発生反応の初期における反応速度がきわめて速いため最も好ましい。したがって、「加水分解性ケイ素基(E)」としてはトリメトキシシリル基であることが最も好ましい。また、重合体(A)中の、式(1)で表される加水分解性ケイ素基中における加水分解性ケイ素基(E)の割合は、用途、必要とする特性などに応じて変えうる。

【0044】重合体(A)が、該加水分解性ケイ素基として加水分解性ケイ素基(E)のみを有する重合体である場合、すなわち、重合体(A)における式(1)で表される加水分解性ケイ素基のほぼ100%(すなわち80~100%)が加水分解性ケイ素基(E)である場合には、硬化速度が大きいという効果があり、接着性発現に至る硬化性が特に優れた室温硬化性組成物が得られる。この場合、式(1)で表される加水分解性ケイ素基(E)の90~100%、特に95~100%が、加水分解性ケイ素基(E)であることが好ましい。

【0045】また、式(1)中のaが1または2である加水分解性ケイ素基と加水分解性ケイ素基(E)が混在している場合には、良好な伸び特性と速硬化性を両立しうる室温硬化性組成物が得られる。

【0046】この場合、重合体(A)における、式(1)で表される全加水分解性ケイ素基中の加水分解性ケイ素基(E)の割合が5~80%であることが好ましい。この割合を任意に変えることにより要求に応じた特性を自由に制御できる。すなわち加水分解性ケイ素基(E)の割合が5~50%のときは、硬化性を向上させるとともにシーラントなどで必要とされる良好な伸び特性や柔軟性を提供できる。また加水分解性ケイ素基(E)の割合が50~80%のときは、弾性接着剤などに必要とされる伸び特性を充分に確保できかつ飛躍的に硬化性を改善できる。

【0047】また、式(1)で表される加水分解性ケイ

素基中において加水分解性ケイ素基(E)以外の加水分解性ケイ素基は式(1)中のaが2の加水分解性ケイ素基であることが特に好ましい。炭素数4以下のアルコキシ基を有するジアルコキシアルキルシリル基であることが特に好ましい。ジメトキシメチルシリル基が最も好ましい。

【0048】式(1)中のaが1または2である加水分解性ケイ素基と加水分解性ケイ素基(E)が混在した、重合体(A)を得る方法には、たとえば、下記の方法(ホ)、(ヘ)があり、(ホ)、(ヘ)の方法を併用し

てもよい。
(ホ)重合体(A)として、式(1)中のaが1または2である加水分解性ケイ素基および加水分解性ケイ素基(E)を併有する重合体を使用する。

(ヘ)重合体(A)として、式(1)中のaが1または2である加水分解性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン重合体(B)および加水分解性ケイ素基(E)を有する重合体(A)の両方を使用する。

【0049】本発明における重合体(A)の分子量は、その使用される用途に応じて適当な値を選択できるが、重合体(A)の分子量は8000~50000であることが好ましい。

【0050】柔軟性が重視されるシーラントなどの用途には、分子量8000~50000の重合体が好ましい。分子量は、8000~25000であることが特に好ましく、12000~20000であることが最も好ましい。また強度が要求される接着剤などの用途には、分子量8000~30000の重合体が好ましい。8000より低い場合は硬化物が脆いものとなり30000を超える場合は高粘度のため作業性が著しく悪くなる。分子量は8000~20000であることがより好ましく、12000~20000であることが特に好ましい。

【0051】(重合性不飽和基含有単量体(C))を重合して得られる重合体(D))重合体(A)を必須成分とする、室温硬化性組成物は硬化性に優れる。本発明においては、重合体(A)のうち、ポリオキシアルキレン重合体(B)を使用する場合は、ポリオキシアルキレン重合体(B)が、さらに重合性不飽和基含有単量体(C)を重合して得られる重合体(D)を含有することが好ましい。重合体(D)を含有することにより、硬化反応の初期段階における接着性付与の効果、すなわち、接着強度を発現するまでの時間がきわめて短くなる効果が得られる。

【0052】重合性不飽和基含有単量体(C)の代表的なものとしては、たとえば下記式(10)で示される化合物が挙げられるが、これらに限定されない。



(式(10)中、R、R'、R''、R'''はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子または1価の有機基であ

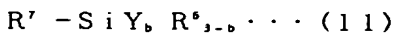
る。)

【0053】R、R'における有機基としては炭素数1~10の1価の置換または非置換の炭化水素基であることが好ましい。R、R'はそれぞれ水素原子であることがより好ましい。R''、R'''における有機基は炭素数1~10の1価の置換または非置換の炭化水素基、アルコキシ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、シアノ基、シアノ基含有基、アルケニル基、アシルオキシ基、カルバモイル基、ビリジル基、グリシジルオキシ基またはグリシジルオキシカルボニル基であることが好ましい。R''は水素原子、ハロゲン原子または炭素数1~10の1価の置換または非置換の炭化水素基であることが特に好ましい。

【0054】重合性不飽和基含有単量体(C)の具体例としては、スチレン、 α -メチルスチレン、クロロスチレンなどのスチレン系単量体；アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ベンジル、メタクリル酸ベンジルなどのアクリル酸、メタクリル酸またはそのエステル、アクリルアミド、メタクリルアミドなどのアクリル系単量体；アクリロニトリル、2、4-ジシアノブテン-1などのシアノ基含有単量体；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルなどのビニルエステル系単量体；ブタジエン、イソブレン、クロロブレンなどのジエン系単量体；ビニルグリシジリエーテル、アリルグリシジリエーテル、メタリルグリシジリエーテル、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレートなどのグリシジル基含有単量体；およびこれら以外のオレフィン、不飽和エステル類、ハロゲン化オレフィン、ビニルエーテルなどが挙げられる。

【0055】重合性不飽和基含有単量体(C)は1種のみを使用してもよく2種以上を併用してもよい。シアノ基含有単量体、グリシジル基含有単量体またはスチレン系単量体を用いた場合、特にアクリロニトリル、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレートまたはスチレンを用いた場合には、さらに優れた接着性及び機械物性を発現しうるので好ましい。また、特に硬化後にゴム弾性を要する場合には、アクリル酸エステルを用いるのが好ましい。

【0056】重合性不飽和基含有単量体(C)として式(1)で表される加水分解性ケイ素基を有する重合性単量体を使用できる。このような加水分解性ケイ素基を有する重合性単量体としては特に下記式(11)で表される化合物が好ましい。



(式(11)中、R'は重合性不飽和基を有する1価の有機基であり、R''は炭素数1~20の置換または非置換の1価の有機基であり、Yは水酸基または加水分解性

基であり、bは1、2または3である。ただし、R⁶が複数個存在するときはそれらのR⁶は同じでも異なってもよく、Yが複数個存在するときはそれらのYは同じでも異なってもよい。

【0057】加水分解性ケイ素基を有する重合性単量体としては、加水分解性ケイ素基を有するビニル単量体、加水分解性ケイ素基を有するアクリル単量体などが挙げられる。具体的には下記のものが挙げられ、3-アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシランが特に好ましい。

【0058】ビニルメチルジメトキシシラン、ビニルメチルジエトキシシラン、ビニルメチルジクロロシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリクロロシラン、トリス(2-メトキシエトキシ)ビニルシランなどのビニルシラン類、3-アクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-メタクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-アクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン、3-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロイルオキシプロピルトリエトキシシランなどのアクリロイルオキシシラン類、メタクリロイルオキシシラン類など。

【0059】これらの他にも、たとえばケイ素原子を2〜30個有するポリシロキサン化合物であって炭素-炭素2重結合および加水分解性基と結合したケイ素原子を併有する化合物も加水分解性ケイ素基を有する重合性単量体として使用できる。

【0060】上記の加水分解性ケイ素基を有する重合性単量体は1種のみを使用してもよく、2種以上を併用してもよい。加水分解性ケイ素基を有する重合性単量体を用いる場合、この単量体は重合性不飽和基含有単量体(C)100重量部中、0.01〜20重量部用いるのが好ましい。

【0061】重合性不飽和基含有単量体(C)の一部または全部は、重合性不飽和基を有し、かつ、グリシジル基および/または式(1)で表される加水分解性ケイ素基を有する単量体であることが好ましい。

【0062】(重合体組成物)ポリオキシアルキレン重合体(B)が、さらに重合体(D)を含有する場合、ポリオキシアルキレン重合体(B)と重合体(D)とからなる重合体組成物は、以下に示す(ト)〜(ル)の方法で製造できる。

【0063】(ト)ポリオキシアルキレン重合体(B)とあらかじめ重合性不飽和基含有単量体(C)を重合して得られる重合体(D)を混合する方法。

(チ)ポリオキシアルキレン重合体(B)中において重合性不飽和基含有単量体(C)の重合を行う方法。

(リ)不飽和基を含有するポリオキシアルキレン重合体

基(F)中において重合性不飽和基含有単量体(C)の重合を行った後、重合体基(F)中の残存する不飽和基を式(1)で表される加水分解性ケイ素基に変換する方法。変換方法は不飽和基に式(3)で表されるヒドロシリル化合物を反応させる方法が好ましい。

(ヌ)ポリオキシアルキレン重合体(B)の前駆体中において重合性不飽和基含有単量体(C)の重合を行った後、前駆体をポリオキシアルキレン重合体(B)に変換する方法。

10 (ル)溶剤または希釈剤の存在下で重合性不飽和基含有単量体(C)の重合を行った後、ポリオキシアルキレン重合体(B)と混合し、必要に応じて次いで溶剤または希釈剤を留去する方法。

【0064】溶剤は、重合性不飽和基含有単量体(C)の種類に応じて適宜選択しうる。希釈剤としては不飽和基含有ポリオキシアルキレン重合体基(F)が好ましい。重合の際、溶剤または希釈剤中に不飽和基を含有するポリオキシアルキレン重合体基(F)を存在させることもできる。

20 【0065】重合性不飽和基含有単量体(C)重合の際には、ラジカル発生剤などの重合開始剤を用いてもよく、場合によっては重合開始剤を用いることなく放射線や熱によって重合させてもよい。重合開始剤、重合温度、重合時間などについては、前記(二)で述べたのと同様である。

【0066】本発明において重合体(D)を用いる場合は、重量比でポリオキシアルキレン重合体(B)/重合体(D)が100/1〜1/300となる範囲で使用されることが好ましい。100/1〜1/100、さらに100/1〜1/10の範囲で使用されるのが、作業性などの点で特に好ましい。

【0067】重合体(D)は、ポリオキシアルキレン重合体(B)中に、微粒子状に均一に分散していてもまた均一に溶解していてもよい。組成物の粘度や作業性を考慮した場合には微粒子状に均一に分散していることが好ましい。

【0068】本発明の効果を発現するために硬化触媒として特定の化合物が必須である。そのような硬化触媒を使用しない場合、加水分解性ケイ素基の架橋反応の反応速度は充分なものにならない。

【0069】本発明において、硬化触媒として下記の(K-1)〜(K-4)からなる群から選ばれる少なくとも1種のスズ化合物(K)を使用する。

スズ化合物(K)：

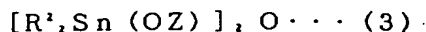
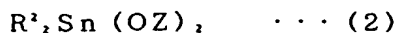
(K-1)：下記式(2)で表されるスズ化合物。

(K-2)：下記式(3)で表されるスズ化合物。

(K-3)：(K-1)と加水分解性ケイ素基を有する低分子化合物(L)との混合物または反応物。

(K-4)：(K-2)と加水分解性ケイ素基を有する低分子化合物(L)との混合物または反応物。

15



(式(2)、(3)中、 R^2 は炭素数1~20の1価の炭化水素基であり、Zは炭素数1~20の1価の炭化水素基、または分子内でSnに対して配位結合を形成する部分を有する有機基である。複数個の R^2 は同じでも異なってもよく、複数個のZは同じでも異なってもよい。)

【0070】または、硬化触媒として(M-1)および/または(M-2)からなるスズ化合物(M)を使用する。本発明のスズ化合物(K-1)は、スズ化合物(M-1)を製造する方法で得られるスズ化合物であることが好ましい。

スズ化合物(M)：

(M-1)：水酸基を有する化合物、アセチルアセトンおよびアセト酢酸エチルからなる群から選ばれる少なくとも1種と R^2, SnO で表される含酸素スズ化合物(ただし R^2 は炭素数1~20の1価の炭化水素基であり、複数個の R^2 は同じでも異なってもよい。)とを反応させて得られる反応物。

(M-2)：(M-1)と加水分解性ケイ素基を有する低分子化合物(L)との混合物または反応物。

【0071】含酸素スズ化合物における R^2 は前述の基と同じ基であり、具体的にはメチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、n-アミル基、i-アミル基、n-ヘキシル基、シクロヘキシル基、n-オクチル基、2-エチルヘキシル基、ラウリル基、ステアリル基、フェニル基などが挙げられる。含酸素スズ化合物の具体例としては、たとえば(CH_3)₂SnO、(C_2H_5)₂SnO、(C_4H_9)₂SnO、(C_6H_{13})₂SnO、(C_8H_{17})₂SnO、($C_{10}H_{21}$)₂SnOなどが挙げられるが、これらに限定されない。

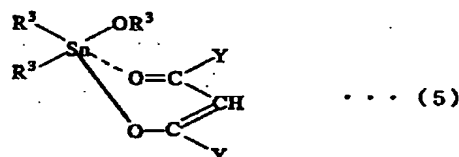
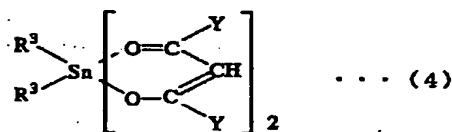
【0072】含酸素スズ化合物と反応させる水酸基を有する化合物などとしては、たとえば、メタノール、エタノール、n-ブタノール、2-エチルヘキサノール、ラウリルアルコールなどのアルコール；ノニルフェノールなどのフェノール類；プロパノールアミン、エタノールアミン、ジメチルプロパノールアミン、ジエタノールアミンなどのアミノアルコール；メルカプトプロパノールなどのメルカプトアルコールなどが挙げられるが、これらに限定されない。

【0073】さらに、スズ化合物(K-1)は、下記式(4)または下記式(5)で表される化合物であることが特に好ましい。

【0074】

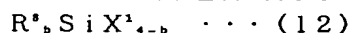
【化2】

16



【0075】(式(4)、(5)中、 R^2 は炭素数1~20の1価の炭化水素基であり、Yはアミノ基、炭化水素基(炭素数1~8)、ハロゲン化炭化水素基(炭素数1~8)、シアノアルキル基(シアノ基以外の炭素数1~8)、アルコキシ基(炭素数1~8)、ハロゲン化アルコキシ基(炭素数1~8)およびシアノアルコキシ基(シアノ基以外の炭素数1~8)よりなる群から選ばれた基である。複数個の R^2 は同じでも異なってもよく、複数個のYは同じでも異なってもよい。)

【0076】本発明で使用する加水分解性ケイ素基を有する低分子化合物(L)としては水酸基および/または加水分解性基の結合したケイ素原子を含む加水分解性ケイ素基を有する低分子化合物を使用でき、分子量1000以下であることが好ましい。特に、下記式(12)で表されるケイ素化合物が好ましい。



式中、 R^b は炭素数1~20の置換または非置換の1価の炭化水素基であり、 X^1 は水酸基または加水分解性基であり、bは0~3の整数である。 R^b が複数個存在するときは同じでも異なってもよく、 X^1 が複数個存在するときは同じでも異なってもよい。

【0077】 R^b は炭素数1~20の置換または非置換の1価の炭化水素基であり、好ましくは炭素数8以下のアルキル基、フェニル基またはフルオロアルキル基である。特に好ましくは、メチル基、エチル基、プロピル基、プロペニル基、ブチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、フェニル基などである。

【0078】 X^1 は水酸基または加水分解性基であり、加水分解性基としては、たとえばハロゲン原子、アルコキシ基、アシルオキシ基、アミド基、アミノ基、アミノオキシ基、ケトキシメート基がある。これらのうち炭素原子を有する加水分解性基の炭素数は6以下、特に4以下が好ましい。好ましいXとしては炭素数4以下の低級アルコキシ基、特にメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基などが例示できる。

【0079】具体的にはテトラエチルシリケート、テト

ラメチルシリケートなどのテトラアルコキシシラン類；トリメトキシメチルシラン、トリエトキシメチルシラン、トリメトキシビニルシランなどのトリアルコキシシラン類；ジメトキシジメチルシラン、ジエトキシジメチルシランなどのジアルコキシシラン類；メトキシトリメチルシラン、エトキシトリメチルシランなどのモノアルコキシシラン類、またはそれらの加水分解物または部分加水分解物が挙げられる。

【0080】また、クロロトリメチルシラン、ジクロロジメチルシランなどのクロロシラン、ジメチルジアセトキシシラン、ビニルトリアセトキシシランなどのアセトキシシラン、N-トリメチルシリルアセトアミドなど、またはそれらの加水分解物または部分加水分解物も挙げられる。

【0081】取り扱いの容易さや、硬化体の物性への影響を考えるとアルコキシシラン、特にジアルコキシシランが好ましい。また、これらのケイ素化合物の部分縮合物も使用できる。

【0082】スズ化合物(K-3)または(K-4)は、加水分解性ケイ素基を有する低分子化合物(L)とスズ化合物(K-1)または(K-2)とから得られる。加水分解性ケイ素基を有する低分子化合物(L)とスズ化合物(K-1)または(K-2)とを単に混合して得られる混合物であってもよく、反応して反応物となってもよく、それらが共存していてもよい。

【0083】スズ化合物(K-3)または(K-4)は、加水分解性ケイ素基を有する低分子化合物(L)とスズ化合物(K-1)または(K-2)とを窒素置換したフラスコ中で、常温～180℃で1～10時間攪拌することによって得ることが好ましい。

【0084】また、加水分解性ケイ素基を有する低分子化合物(L)とスズ化合物(K-1)または(K-2)の使用割合は任意に選択でき、低温硬化性を顕著に改善するためには(L)/(K-1)または(K-2)=1/0.1～1/10の範囲が好ましく、(L)/(K-1)または(K-2)=1/0.5～1/5が特に好ましい。

【0085】上記硬化触媒としてのスズ化合物(K)の使用にあたっては単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよく、上記以外の他の触媒と併用してもよい。これら硬化触媒としてのスズ化合物(K)の使用量は、重合体(A)または重合体(B)の合計100重量部に対し、0.01～10重量部、好ましくは0.1～5重量部である。0.01重量部未満になるとポットライフは長い、硬化速度が不十分となり、10重量部を超えると耐熱性などの物性に悪影響が出るので好ましくない。

【0086】その他の硬化触媒を併用して硬化速度を制御できる。そのような硬化触媒としては、下記の化合物が挙げられる。アルキルチタン酸塩、有機ケイ素チタン

酸塩、およびジブチルスズジラウレートなどのような各種金属のカルボン酸の塩、各種の酸および塩基物質が使用できる。具体的には、2-エチルヘキサン酸スズ、2-エチルヘキサン酸鉛やジアルキルスズジカルボン酸塩、有機アミン、ジブチルアミン-2-エチルヘキソエートなどのようなアミン塩、などが挙げられる。

【0087】(室温硬化性組成物)本発明の室温硬化性組成物は、下記の添加剤を含むことも可能である。以下、添加剤について説明する。

10 【0088】(充填剤)充填剤としては公知の充填剤が使用できる。充填剤の使用量は重合体(A)または重合体(A)と重合体(B)の合計100重量部に対して0.001～1000重量部、特に50～250重量部が好ましい。充填剤の具体例としては以下のものが挙げられる。これらの充填剤は単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。

20 【0089】表面を脂肪酸または樹脂酸系有機物で表面処理した炭酸カルシウム、該炭酸カルシウムをさらに微粉末化した平均粒径1μm以下の膠質炭酸カルシウム、沈降法により製造した平均粒径1～3μmの軽質炭酸カルシウム、平均粒径1～20μmの重質炭酸カルシウムなどの炭酸カルシウム類、フュームドシリカ、沈降性シリカ、無水ケイ酸、含水ケイ酸およびカーボンブラック、炭酸マグネシウム、ケイソウ土、焼成クレイ、クレイ、タルク、酸化チタン、ベントナイト、有機ベントナイト、酸化第二鉄、酸化亜鉛、活性亜鉛華、シラスバルーン、ガラスバルーン、木粉、バルブ、木綿チップ、マイカ、くるみ穀粉、もみ穀粉、グラファイト、アルミニウム微粉末、フリント粉末などの粉体状充填剤。石綿、30 ガラス繊維、ガラスフィラメント、炭素繊維、ケブラー繊維、ポリエチレンファイバーなどの繊維状充填剤。

【0090】(可塑剤)可塑剤としては公知の可塑剤が使用できる。可塑剤の使用量は重合体(A)または重合体(A)と重合体(B)の合計100重量部に対して0.001～1000重量部が好ましい。可塑剤の具体例としては以下のものが挙げられる。

40 【0091】フタル酸ジ(2-エチルヘキシル)(以下、DOP)、フタル酸ジブチル、フタル酸ブチルベンジルなどのフタル酸エステル類。アジピン酸ジオクチル、コハク酸ビス(2-メチルノニル)、セバシン酸ジブチル、オレイン酸ブチルなどの脂肪族カルボン酸エステル。ペンタエリスリトールエステルなどのアルコールエステル類。リン酸トリオクチル、リン酸トリクレジルなどのリン酸エステル類。エポキシ化大豆油、4,5-エポキシヘキサヒドロフタル酸ジオクチル、エポキシステアリン酸ベンジルなどのエポキシ可塑剤。塩素化パラフィン。2塩基酸と2価アルコールとを反応させてなるポリエステル類などのポリエステル系可塑剤。ポリオキシプロピレングリコールやその誘導体などのポリエーテル類、ポリ-α-メチルスチレン、ポリスチレンなどの

スチレン系のオリゴマー類、ポリブタジエン、ブタジエン-アクリロニトリル共重合体、ポリクロロブレン、ポリイソブレン、ポリブテン、水添ポリブテン、エポキシ化ポリブタジエンなどのオリゴマー類などの高分子可塑剤。

【0092】（接着性付与剤）さらに接着性を改良する目的で接着性付与剤が用いられる。これらの接着性付与剤としては（メタ）アクリロイルオキシ基含有シラン類、アミノ基含有シラン類、メルカプト基含有シラン類、エポキシ基含有シラン類、カルボキシル基含有シラン類などのシランカップリング剤が挙げられる。

【0093】（メタ）アクリロイルオキシ基含有シラン類としては、3-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシランなどが挙げられる。

【0094】アミノ基含有シラン類としては、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリエトキシシラン、N-(N-ビニルベンジル-2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アニリノプロピルトリメトキシシランなどが挙げられる。

【0095】メルカプト基含有シラン類としては、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、3-メルカプトプロピルメチルジエトキシシランなどが挙げられる。

【0096】エポキシ基含有シラン類としては、3-グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシジルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-グリシジルオキシプロピルトリエトキシシランなどが挙げられる。

【0097】カルボキシル基含有シラン類としては、2-カルボキシエチルトリエトキシシラン、2-カルボキシエチルフェニルビス(2-メトキシエトキシ)シラン、N-(N-カルボキシルメチル-2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシランなどが挙げられる。

【0098】また2種以上のシランカップリング剤を反応させて得られる反応物を用いてもよい。反応物の例としてはアミノ基含有シラン類とエポキシ基含有シラン類との反応物、アミノ基含有シラン類と（メタ）アクリロイルオキシ基含有シラン類との反応物、エポキシ基含有シラン類とメルカプト基含有シラン類の反応物、メルカプト基含有シラン類どうしの反応物などが挙げられる。

これらの反応物は該シランカップリング剤を混合し室温～150℃の温度範囲で1～8時間攪拌することによって容易に得られる。

【0099】上記の化合物は単独で使用してもよく、2種類以上併用してもよい。シランカップリング剤の使用量は重合体(A)、または重合体(A)と重合体(B)の合計100重量部に対して0～30重量部が好ましい。

【0100】接着性付与剤として、エポキシ樹脂を添加してもよい。また必要に応じてさらにエポキシ樹脂硬化剤を併用してもよい。本発明の組成物に添加しうるエポキシ樹脂としては、一般のエポキシ樹脂が挙げられる。具体的には以下のものが例示できる。使用量は重合体(A)、または重合体(A)と重合体(B)の合計100重量部に対して0～100重量部が好ましい。

【0101】ビスフェノールA-ジグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、ビスフェノールF-ジグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、テトラプロモビスフェノールA-ジグリシジルエーテル型エポキシ樹脂などの難燃型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールA-プロピレンオキシド付加物のグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、4-グリシジルオキシ安息香酸グリシジル、フタル酸ジグリシジル、テトラヒドロフタル酸ジグリシジル、ヘキサヒドロフタル酸ジグリシジルなどのジグリシジルエステル系エポキシ樹脂、m-アミノフェノール系エポキシ樹脂、ジアミノジフェニルメタン系エポキシ樹脂、ウレタン変性エポキシ樹脂、各種脂環式エポキシ樹脂、N,N-ジグリシジルアニリン、N,N-ジグリシジルーオートルイジン、トリグリシジリスシアヌレート、ポリアルキレングリコールジグリシジルエーテル、グリセリンなどの多価アルコールのグリシジルエーテル、ヒダントイン型エポキシ樹脂、石油樹脂などの不飽和重合体のエポキシ化物などの一般に使用されているエポキシ樹脂やエポキシ基を含有するビニル系重合体など。

【0102】また本発明の組成物に上記エポキシ樹脂の硬化剤（または硬化触媒）を併用してもよい。このような硬化剤としては一般に用いられるエポキシ樹脂用硬化剤が挙げられる。具体的には以下のものが例示できる。使用量はエポキシ樹脂に対して0.1～300重量部が好ましい。

【0103】トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ジエチルアミノプロピルアミン、N-アミノエチルピペラジン、m-キシリレンジアミン、m-フェニレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン、イソホロンジアミン、2,4,6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノールなどのアミン類またはそれらの塩類、またはケチミン化合物などのブロックドアミン類、ポリアミド樹脂、イミダゾール類、ジシアンジアミド類、三フッ化ホウ素錯化合物

類、無水フタル酸、ヘキサヒドロフタル酸無水物、テトラヒドロフタル酸無水物、ドデセニルコハク酸無水物、ピロメリット酸無水物などのカルボン酸無水物、フェノキシ樹脂、カルボン酸類、アルコール類、エポキシ基と反応しうる基を平均して分子内に少なくとも1個有するポリアルキレンオキシド系重合体（末端アミノ化ポリオキシプロピレングリコール、末端カルボキシ化ポリオキシプロピレングリコールなど）、末端が水酸基、カルボキシ基、アミノ基などで修飾されたポリブタジエン、水添ポリブタジエン、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、アクリル系重合体などの液状末端官能基含有重合体など。

【0104】（溶剤）また本発明の組成物を硬化性組成物として用いる場合、粘度の調整、組成物の保存安定性向上を目的として、溶剤を添加することもできる。溶剤の使用量は重合体（A）、または重合体（A）と重合体（B）の合計100重量部に対して0.001～500重量部が好ましい。

【0105】溶剤としては脂肪族炭化水素類、芳香族炭化水素類、ハロゲン化炭化水素類、アルコール類、ケトン類、エステル類、エーテル類、エステルアルコール類、ケトンアルコール類、エーテルアルコール類、ケトンエーテル類、ケトンエステル類、エステルエーテル類を使用できる。アルコール類は、本発明の組成物を長期に保存する場合、保存安定性が向上するので好ましい。アルコール類としては、炭素数1～10のアルキルアルコールが好ましく、メタノール、エタノール、イソプロパノール、イソペンチルアルコール、ヘキシルアルコールなどが特に好ましい。

【0106】（脱水剤）また本発明の硬化性組成物の貯蔵安定性をさらに改良するために、硬化性や柔軟性に悪影響を及ぼさない範囲で少量の脱水剤を添加できる。脱水剤の使用量は重合体（A）、または重合体（A）と重合体（B）の合計100重量部に対して0.001～30重量部が好ましい。

【0107】具体的には、オルトギ酸メチル、オルトギ酸エチルなどのオルトギ酸アルキル、オルト酢酸メチル、オルト酢酸エチルなどのオルト酢酸アルキル、メチルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシランなどの加水分解性有機シリコン化合物、加水分解性有機チタン化合物などを使用しうる。ビニルトリメトキシシラン、テトラエトキシシランがコスト、効果の点から特に好ましい。

【0108】（チキソ性付与剤）また垂れ性の改善のためチキソ性付与剤を使用してもよい。このようなチキソ性付与剤としては水添ひまし油、脂肪酸アミドなどが用いられる。

【0109】（老化防止剤）また、老化防止剤としては、一般に用いられている酸化防止剤、紫外線吸収剤、

光安定剤が適宜用いられる。ヒンダードアミン系、ベンゾトリアゾール系、ベンゾフェノン系、ベンゾエート系、シアノアクリレート系、アクリレート系、ヒンダードフェノール系、リン系、硫黄系の各化合物を適宜使用できる。

【0110】（その他）また塗料の密着性や表面タックを長期にわたり改善する目的で、空気酸化硬化性化合物や光硬化性化合物を添加できる。空気酸化硬化性化合物の使用量は重合体（A）、または重合体（A）と重合体（B）の合計100重量部に対して0.001～50重量部、光硬化性化合物の使用量は重合体（A）または重合体（A）と重合体（B）の合計100重量部に対して0.001～50重量部が好ましい。

【0111】このような空気酸化硬化性化合物としては桐油、アマニ油などに代表される乾性油や、該化合物を変性して得られる各種アルキッド樹脂、乾性油により変性されたアクリル系重合体、シリコン樹脂、ポリブタジエン、炭素数5～8のジエンの重合体や共重合体などのジエン系重合体、さらには該重合体や共重合体の各種変性物（マレイン化変性、ボイル油変性など）などが挙げられる。光硬化性化合物としては、多官能アクリレート類が通常用いられる。その他、顔料には酸化鉄、酸化クロム、酸化チタンなどの無機顔料およびフタロシアニンブルー、フタロシアニングリーンなどの有機顔料が挙げられる。

【0112】本発明の室温硬化性組成物は、シーラント、防水材、接着剤、コーティング剤などに使用でき、特に硬化物自体の充分な凝集力と被着体への動的追従性が要求される用途に好適である。

【0113】

【実施例】製造例1～11、13～23で製造した重合体（P1～P11、P13～P23）を用いて、硬化物を作製した実施例および比較例を以下に示す。なお、部とは重量部を示す。製造例1～12において、水酸基価換算分子量とは、原料である水酸基を有するポリオキシアルキレン重合体の水酸基価から換算した分子量を示す。 M_w/M_n はゲルパーミエーションクロマトグラフにより溶媒としてテトラヒドロフランを用いて測定した値である。検量線はポリオキシアルキレンポリオールを用いて作成した。製造例14～23においては、分子量はゲルパーミエーションクロマトグラフにより溶媒としてテトラヒドロフランを用いて測定した。検量線はポリスチレンを用いて作成した。

【0114】（製造例1）グリセリンを開始剤とし亜鉛ヘキサシアノコバルテート-グライム錯体触媒の存在下プロピレンオキシドを反応させた。水酸基価換算分子量17000、かつ $M_w/M_n=1.3$ のポリオキシプロピレントリオールにナトリウムメトキシドのメタノール溶液を添加し、加熱減圧下メタノールを留去してポリオキシプロピレントリオールの末端水酸基をナトリウムア

ルコキシドに変換した。次に塩化アリルを反応させた。未反応の塩化アリルを除去し、精製して、アリル基末端ポリプロピレンオキシドを得た（これを重合体U1とする）。残存する水酸基を水酸基価の測定法で分析したところ0.01ミリモル/gであった。重合体U1に対しヒドロシリル化合物であるトリメトキシシランを白金触媒の存在下反応させ、末端に平均2個のトリメトキシシリル基を有する重合体P1を得た。

【0115】（製造例2）プロピレングリコールを開始剤とし亜鉛ヘキサシアノコバルテート-グライム錯体触媒の存在下プロピレンオキシドを反応させて得られた水酸基価換算分子量17000、かつ $M_n/M_w = 1.3$ のポリオキシプロピレングリコールを用い、製造例1と同様の方法で末端にアリル基を有するポリプロピレンオキシドを得た（残存する水酸基は0.01ミリモル/g）。この反応物に対しヒドロシリル化合物であるトリメトキシシランを白金触媒の存在下反応させ、末端に平均1.3個のトリメトキシシリル基を有する重合体P2を得た。

【0116】（製造例3）ソルビトールを開始剤とし亜鉛ヘキサシアノコバルテート-グライム錯体触媒の存在下プロピレンオキシドを反応させて得られた水酸基価換算分子量15000、かつ $M_n/M_w = 1.3$ のポリオキシプロピレンヘキサオールを用い、製造例1と同様の方法で末端にアリル基を有するポリプロピレンオキシドを得た（残存する水酸基は0.01ミリモル/g）。この反応物に対しヒドロシリル化合物であるトリメトキシシランを白金触媒の存在下反応させ、末端に平均3.9個のトリメトキシシリル基を有する重合体P3を得た。

【0117】（製造例4）製造例1で製造した重合体U1に対し、ヒドロシリル化合物であるメチルジメトキシシランとトリメトキシシランとをモル比にして30対70の割合に混合した混合物を白金触媒の存在下反応させ、末端に平均0.6個のメチルジメトキシシリル基と平均1.4個のトリメトキシシリル基を併有する重合体P4を得た。

【0118】（製造例5）製造例1で製造した重合体U1に対し、シリル化合物である3-メルカプトプロピルトリメトキシシランを、重合開始剤である2,2'-アゾビス-2-メチルプロピオニトリルを用いて反応させ、末端に平均2個のトリメトキシシリル基を有する重合体P5を得た。

【0119】（製造例6）グリセリンを開始剤として亜鉛ヘキサシアノコバルテート触媒を用いてプロピレンオキシドの重合を行い、水酸基価換算分子量17000、かつ $M_n/M_w = 1.3$ のポリオキシプロピレントリオールを得た後、精製した。これにイソシアネートプロピルトリメトキシシランを加え、ウレタン化反応を行い末端をトリメトキシシリル基に変換して、末端に平均2個のトリメトキシシリル基を有する分子量18000の重

合体P6を得た。

【0120】（製造例7）製造例1で製造した重合体U1に対し、ヒドロシリル化合物であるメチルジメトキシシランを白金触媒の存在下反応させ、末端に平均2個のメチルジメトキシシリル基を有する重合体P7を得た。

【0121】（製造例8）プロピレングリコールを開始剤とし亜鉛ヘキサシアノコバルテート-グライム錯体触媒の存在下プロピレンオキシドを反応させて得られた水酸基価換算分子量7000、かつ $M_n/M_w = 1.2$ のポリオキシプロピレングリコールを用い、製造例1と同様の方法で末端にアリル基を有するポリプロピレンオキシドを得た（残存する水酸基は0.01ミリモル/g）。この反応物に対しヒドロシリル化合物であるメチルジメトキシシランを白金触媒の存在下反応させ、末端に平均1.3個のメチルジメトキシシリル基を有する重合体P8を得た。

【0122】（製造例9）プロピレングリコールを開始剤とし亜鉛ヘキサシアノコバルテート-グライム錯体触媒の存在下プロピレンオキシドを反応させて得られた水酸基価換算分子量7000、かつ $M_n/M_w = 1.2$ のポリオキシプロピレングリコールを用い、製造例1と同様の方法で末端にアリル基を有するポリプロピレンオキシドを得た（残存する水酸基は0.01ミリモル/g）。この反応物に対しヒドロシリル化合物であるトリメトキシシランを白金触媒の存在下反応させ、末端に平均1.3個のトリメトキシシリル基を有する重合体P9を得た。

【0123】（製造例10）水酸化カリウム触媒を用いて得られた水酸基価換算分子量3000のポリオキシプロピレングリコールにナトリウムメトキシドのメタノール溶液を添加し、加熱減圧下メタノールを留去して末端水酸基をナトリウムアルコキシドに変換した。次にクロロプロモタンと反応させて高分子量化を行った後、続いて塩化アリルを反応させた。未反応の塩化アリルを除去し、精製して、末端にアリルオキシ基を有するポリプロピレンオキシド（ $M_n/M_w = 1.9$ ）を得た（残存する水酸基は0.01ミリモル/g）。これにヒドロシリル化合物であるトリメトキシシランを白金触媒の存在下に反応させて末端に平均1.3個のトリメトキシシリル基を有する分子量7000の重合体P10を得た。

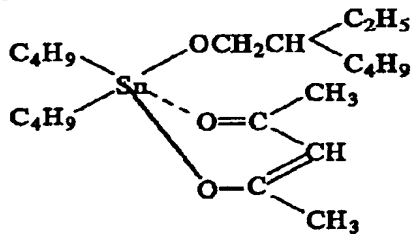
【0124】（製造例11）水酸化カリウム触媒を用いて得られた水酸基価換算分子量6000、かつ $M_n/M_w = 1.9$ のポリオキシプロピレングリコールを用い、製造例1と同様の方法で末端にアリルオキシ基を有するポリプロピレンオキシドを得た（残存する水酸基は0.01ミリモル/g）。これにヒドロシリル化合物であるトリメトキシシランを白金触媒の存在下に反応させて、末端に平均1.3個のトリメトキシシリル基を有する重合体P11を得た。

【0125】（製造例12）ガラス製反応器中でトルエ

ン150cm³ にジブチルスズオキシド49.8g (0.2モル)を加え、2-エチルヘキサノール13.0g (0.1モル)を添加して、加熱攪拌下トルエンと共沸してくる水を除去しながら、理論量の水が留去し終わるまで反応させた。その後アセチルアセトン10.0g (0.1モル)を加え、さらにトルエンと共沸してくる水を除去しながら、理論量の水が留去し終わるまで反応させた。微量の沈殿物を除去するために濾過を行い、さらにトルエンを減圧下で留去し淡黄色の液体〔化合物(Q)〕が得られた。化3で表される化合物が生成していることを確認した。

【0126】

【化3】



【0127】(実施例1～10および比較例1～4)重合体P1～P11のうち、表1、2に示す重合体100部に対し、炭酸カルシウムを150部、フタル酸ジ-2-エチルヘキシルを50部、チキソ性付与剤を3部、およびフェノール系酸化防止剤を1部を加え窒素雰囲気下で混練した後、硬化触媒として製造例12で得られた化合物(Q)を2部またはジブチルスズビスアセチルアセトナート(AC)2部を加えてさらに混練して、硬化性組成物を得た。ただし実施例5はP1/P7=7/3(重量比)で混合したもの100部を用い、比較例2および比較例4はスズ化合物(Q)またはジブチルスズビスアセチルアセトナート(AC)の代わりにジブチルスズジラウレート(DBTDL)2部を用いた。得られた硬化性組成物について、以下の試験を行った結果を表1、表2に示す。

【0128】<50%引張応力および接着破壊状態>JIS A5758に準拠して、被着体としてアルミニウム板を用いH型引張試験サンプルを作製した。標準状態で14日間、さらに30℃で14日間養生した後、引張試験を行い50%引張応力および破壊時の基材との破壊状態を測定した。破壊状態としては、凝集破壊(CF)が最も好ましく、ついで薄層凝集破壊(TCF)が好ましく、界面破壊(AF)は接着性が不十分であるため好ましくない。

【0129】<針入度>直径4cmの円筒形のカップ中に4cmの厚みになるように硬化性組成物を流し込み、20℃で65%湿度の雰囲気下に6時間放置した。その後JIS K2530に準拠した針入度計を用い、アスファルト用1.25gの針を使用して表面から深さ方

向への硬化の様子をみた。すなわち鉛直方向上方から下方への5秒間の針の進入度(針入度、単位:cm)を測定した。針入度が大きい方が表面からの硬化が進んでいることを表している。

【0130】(製造例13)特開平1-170681に記載された方法に基づき1,4-ビス(1-クロロ-1-メチルエチル)ベンゼンを開始剤として三塩化ホウ素を触媒としてイソブチレンを重合させた後脱塩化水素して製造した両末端に約92%の割合でイソプロペニル基を有する分子量が約5000のイソブチレン系重合体に塩化白金酸を触媒としてトリクロロシランを90℃12時間で反応させ、さらにオルトギ酸メチルとメタノールを反応させることで末端にトリメトキシシリル基を有するポリイソブチレン系重合体P13を得た。

【0131】(製造例14)特開平1-170681に記載された方法に基づき1,4-ビス(1-クロロ-1-メチルエチル)ベンゼンを開始剤として三塩化ホウ素を触媒としてイソブチレンを重合させた後脱塩化水素して製造した両末端に約92%の割合でイソプロペニル基を有する分子量が約5000のイソブチレン系重合体に塩化白金酸を触媒としてメチルジクロロシランを90℃12時間で反応させ、さらにオルトギ酸メチルとメタノールを反応させることで末端にメチルジメトキシシリル基を有するポリイソブチレン系重合体P14を得た。

【0132】(製造例15)末端に水酸基を有する水添ポリブタジエン(ポリテールHA、三菱化学社製)の末端水酸基に対して90モル%の3-イソシアネートプロピルトリメトキシシランを反応させて、末端にトリメトキシシリル基を有する水添ポリブタジエン重合体P15を得た。

【0133】(製造例16)末端に水酸基を有する水添ポリブタジエン(ポリテールHA、三菱化学社製)の末端水酸基に対して90モル%の3-イソシアネートプロピルメチルジメトキシシランを反応させて、末端にメチルジメトキシシリル基を有する水添ポリブタジエン重合体P16を得た。

【0134】(実施例11～14および比較例5～7)重合体P13～P16のうち表3に示す重合体100部に対し、脂肪酸表面処理炭酸カルシウムを100部、重質炭酸カルシウムを50部、可塑剤として高沸点炭化水素系可塑剤(日本石油化学(株)のハイゾール)を75部、チキソ性付与剤を3部、硫酸ナトリウム水和物5部を添加し、フェノール系酸化防止剤を1部、3級ヒンダードアミン系光安定剤を1部、および紫外線吸収剤を1部加え窒素雰囲気下で混練した後、表に示す硬化触媒を2部加えてさらに混練して、硬化性組成物を得た。ただし実施例14はP13/P14=1/1(重量比)で混合したもの100部を用いた。

【0135】得られた硬化性組成物を使用して、実施例1～10および比較例1～4と同様の試験を行った。結

果を表3に示す。

【0136】（製造例17）重合体P1の100gを攪拌機つきの反応器に入れて100℃に加熱し、そこへ滴下ロートから、アクリロニトリル15gとスチレン15gおよび2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル0.3gの溶液を攪拌しながら3時間かけて添加した。さらに2時間100℃で加熱攪拌を続けてから、減圧下で脱揮操作を行い、白濁状の重合体混合物P17を得た。

【0137】（製造例18）原料を重合体P1（トリメトキシシリル基末端）の代わりに重合体P7（メチルジメトキシシリル基末端）を使用すること以外は、製造例17と同様にして重合体混合物P18を製造した。

【0138】（製造例19）重合体P1の100gを攪拌機つきの反応器に入れ、トルエン50gを加えて希釈した。この混合物を100℃に加熱し、アクリロニトリル20g、スチレン20g、グリシジルメタクリレート5gおよび3-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン2gに2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル0.3gを溶解した溶液を3時間かけて攪拌下に滴下した。滴下終了後さらに2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル0.2gのトルエン溶液を30分かけて滴下して後、100℃で3時間加熱攪拌した。得られた混合物から100℃減圧下でトルエンを留去して、白濁状の重合体混合物P19を得た。

【0139】（製造例20）原料を重合体P1（トリメトキシシリル基末端）に代えて重合体P7（メチルジメトキシシリル基末端）を使用すること以外は、製造例19と同様にして白濁状の重合体混合物P20を製造した。

*

*【0140】（製造例21）重合体P1の100gを攪拌機つきの反応器に入れた。これを100℃に加熱し、スチレン5g、メタクリル酸メチル10g、メタクリル酸ブチル7g、メタクリル酸オクタデシル2g、3-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン18g、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル0.5gを溶解した溶液を3時間かけて攪拌下に滴下した。滴下終了後さらに2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル0.2gのトルエン溶液を30分かけて滴下して後、100℃で3時間加熱攪拌した。得られた混合物から100℃減圧下でトルエンを留去して、白濁状の重合体混合物P21を得た。

【0141】（製造例22）原料を重合体P1（トリメトキシシリル基末端）に代えて重合体P7（メチルジメトキシシリル基末端）を使用すること以外は、製造例21と同様にして重合体P22を製造した。

【0142】（実施例15～19および比較例8～11）重合体P17～P22のうち、表4に示す重合体100部に対し、脂肪酸表面処理炭酸カルシウムを50部、フェノール系酸化防止剤を1部、3級ヒンダードアミン系光安定剤を1部、および紫外線吸収剤を1部加え窒素雰囲気下で混練した後、表に示す硬化触媒を2部加えてさらに混練して、硬化性組成物を得た。ただし実施例19はP17/P18=1/1（重量比）で混合したもの100部を用いた。

【0143】実施例1～10および比較例1～4と同様の試験を行った。結果を表4に示す。

【0144】

【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10
重合体	P1	P2	P3	P4	P1/P7	P5	P6	P9	P10	P11
硬化触媒	AC	AC	AC	Q	Q	Q	Q	AC	Q	Q
50%引張応力 (kg/cm ²)	2.8	3.8	3.3	2.4	2.5	2.4	3.0	4.5	3.2	3.5
破壊状態 (CF/T CF/AF)	100/0 /0	100/0 /0	100/0 /0	95/5/0	95/5/0	100/0 /0	100/0 /0	90/10/0	70/10/20	80/20/0
針入度 (cm)	0.3	0.2	0.2	0.5	0.5	0.5	0.4	0.4	0.7	0.9

【0145】

【表2】

	比較 例1	比較 例2	比較 例3	比較 例4
重合体	P7	P7	P8	P1
硬化触媒	AC	DBTDL	AC	DBTDL
50%引張応力 (kg/cm ²)	2.3	2.1	4.0	2.5
破壊状態 (CF /TCF/AF)	90/0 /10	20/10 /70	80/0 /20	50/20 /30
針入度(cm)	2.2	3.8	2.7	2.8

*【0146】
【表3】

10

*

	実施 例11	実施 例12	実施 例13	実施 例14	比較 例5	比較 例6	比較 例7
重合体	P13	P15	P15	P13/P1 4	P13	P14	P16
硬化触媒	AC	AC	Q	AC	DBTDL	AC	AC
50%引張応力 (kg/cm ²)	3.1	2.5	2.4	2.8	2.6	2.5	2.2
破壊状態 (CF /TCF/AF)	100/0/ 0	100/0/ 0	100/0/ 0	100/0/ 0	40/20/ 40	20/10/ 70	15/10/ 75
針入度(cm)	0.6	0.7	0.7	1.5	3.8	2.5	2.5

【0147】

※ ※【表4】

	実施 例15	実施 例16	実施 例17	実施 例18	実施 例19	比較 例8	比較 例9	比較 例10	比較 例11
重合体	P17	P19	P21	P21	P17/P 18	P17	P18	P20	P22
硬化触媒	AC	AC	AC	Q	AC	DBTDL	AC	AC	Q
50%引張 応力(kg /cm ²)	5.5	4.5	5.0	5.0	4.6	5.2	3.5	3.2	3.4
破壊状 態(CF/T CF/AF)	100/0 /0	100/0 /0	100/0 /0	100/ 0/0	95/5/ 0	40/20 /40	20/10 /70	15/10 /75	15/15 /70
針入度 (cm)	0.5	0.8	0.8	0.9	3.0	18.5	7.5	6.9	6.5

【0148】

【発明の効果】本発明における硬化性組成物は深部の硬

化性が改善され、基材との接着性が良好であるという効果を有する。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

識別記号

F I

テーマコード(参考)

C 0 8 L 101/10

C 0 8 L 101/10

// C 0 8 F 8/42

C 0 8 F 8/42

(72)発明者 林 朋美

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地
旭硝子株式会社内

F ターム(参考) 4J002 BC03X BC09X BC11X BF01X
 BF02X BG01X BG04X BG05X
 BG06X BG09X BG10X BG13X
 BL00X BL01X BQ00X CD19X
 CH02W EX027 EX037 EX077
 EZ056 FD010 FD020 FD146
 FD157 FD200 FD340 GJ01
 4J005 AA04 BD08
 4J100 AB02P AB03P AB08P AE26P
 AG02P AG04P AJ02P AL03P
 AL04P AL08P AL10P AM02P
 AM15P AN01P AP16Q AS02P
 AS03P BA40P BA77Q BC43P
 BC54P CA04 DA36 FA01
 JA03